SYNTHETISCHE STUDIEN

ÜBER

DIE PEROWSKIT- UND PYROCHLORMINERALIEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

MIT GENEHMIGUNG DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN
SECTION DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

ZU

UPSALA

ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

PER JOHAN HOLMQUIST
LIC. PHIL. GOTH.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD SONNABEND DEN 29 MAI 1897

UM 10 UHR V. M. IM HÖRSAAL N:O XI STATTFINDEN

Sonder-Abdruck aus Bull. of the geol. Instit. of Upsala, no. 5, Vol. III, 1896.

UPSALA 1897
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTR.-AKTIEB.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Inhaltsverzeichniss.

Seite.

Synthetische Studien über die Perowskit- und Pyrochlormineralien 1

Einleitendes und Historisches . . . . . 3—20

Synthetische Darstellung der Perowskit- und Pyrochlormineralien und der jenen nahe verwandten Salze der Tantal-, Niob- und Titansäuren . . . . . 20—64

Ältere Versuche, S. 20, Grundlage und Zweck meiner Synthesen, S. 21 Das Material, S. 22. Synthetische Methoden S. 22. Analytische Methoden S. 23. Verlauf der Untersuchungen, S. 23.

Krystallisirte Tantalsäure 25

Krystallisirte Niobsäure 26

Alkalisalze von Tantal-, Niob- und Titansäure . . . . . 28—36

$KNbO_3$, S. 28. $NaNbO_3$, S. 29. Natriumsalze von Titansäure, S. 31. Beziehungen zwischen $Na_2O \cdot 3TiO_2$ und $CaTiO_3$, S. 34.

Darstellung von Perowskit 36

Calciumsalze von Niobsäure 40

Calciumsalze von Tantalsäure 44

Yttriumniobat 45

Thoriumniobat 46

Zirkoniumniobat 47

Ceriumniobat 47

Eisenniobat 47

Synthese von Pyrochlor- und Dysanalytmineralien . . . . . 48—64

Reiner Kalkpyrochlor, S. 48 und Dysanalyt, S. 51. Eisenhaltiger Pyrochlor, S. 54 und Dysanalyt, S. 57. Cerhaltiger Pyrochlor und Dysanalyt, S. 58. Uranpyrochlor, S. 60. Mikrolith, S. 62.

Chemische Konstitution der Pyrochlor- und Dysanalytmineralien 64

Über die Natur der anomalen Doppelbrechung 67

Zusammensetzung der natürlichen Pyrochloren . . . . . 69—74

Aus Fredriksvärn, S 70. Aus Brevik, S. 70. Aus Miask, S. 71. Aus Kaiserstuhl, S. 70. Aus Alnö, S. 72. Neue Analyse des Alnö-Pyrochlors, S. 73.

Seite.

Bemerkungen über die Krystallisation der Pyrochlorschmelzen und den Einfluss der Temperatur dabei. Analoge Verhältnisse in den natürlichen Schmelzen . . . . . 74—80
Litteraturverzeichniss . . . . . 81—86
Erklärung der Tafeln 87

Synthetische Studien über die Perowskit- und Pyrochlormineralien

von

P. J. Holmquist.

Die analytischen Untersuchungen, die ich vor fünf Jahren an Perowskit- und Pyrochlorartigen Mineralien aus der Insel Alnö anstellte, und die Beobachtungen über das Vorkommen dieser Mineralien, die ich damals auch in der Lage war zu machen, erregten mein Interesse für die Menge verschiedenartiger auf den Gebieten der Krystallographie, der chemischen Mineralogie und Petrographie auf der Tagesordnung stehender Fragen, die jene Mineraliengruppe in so hohem Grade darbietet. In der Hoffnung, durch chemische Synthesen diese Fragen in ein einfacheres Licht setzen zu können, als es die analytischen Methoden vermocht haben, stellte ich eine Serie Versuche an, die eine ziemlich lange Zeit in Anspruch nahmen und erst nach vielen vergeblichen Anstrengungen von Erfolg gekrönt wurden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht jetzt bei der Veröffentlichung der ersten von mir gewonnenen Resultate auf diesem Gebiete allen denjenigen, die mir mit Rath und That hülfreich zur Seite gestanden haben, meinen tief empfundenen Dank darbringen zu können.

Anfänglich wurden die Arbeiten im Geologisch-Mineralogischen Institut der Hochschule zu Stockholm ausgeführt, dessen damaliger Direktor, Herr Professor A. G. HÖGBOM, meinen Versuchen das regste Interesse entgegenbrachte, ihnen eine freundliche Kritik zu Teil werden liess und mir sämmtliche Hülfsmittel des gut ausgestatteten Instituts unbeschränkt zur Verfügung stellte.

Als ich dann diese Arbeiten in Upsala fortsetzte, wurden mir in dem von Professor HJ. SJÖGREN wissenschaftlich modernisirten geologischen Institut grosse Vorteile bereitet, und ausserdem kam der damalige Direktor dieses Instituts, Herr Professor P. T. CLEVE, mir mit grossem Wohlwollen entgegen und förderte in vielfacher Weise den Gang meiner Untersuchungen.

Mit der grössten Freigebigkeit stand mir Professor CLEVE auch bei der Anschaffung von Platinagefässen und chemisch reinen, theuren Reagentien zur Seite. Dank der gütigen Beurteilung, die die Professoren CLEVE und SJÖGREN meiner Arbeit zu Teil werden liessen, erhielt ich von der Stiftung »Lars Hiertas Minne» 600 Kronen, um mir die Fortsetzung derselben zu ermöglichen.

Eine sehr beträchtliche Hülfe waren mir die bedeutenden Quantitäten von reiner Niobsäure und Tantalsäure, die mir Cand. phil. AKSEL LARSSON von seinem Vorrate freigebig zur Verfügung stellte.

Ein Teil meiner Schmelzversuche ist in der Porzellanfabrik von Rörstrand ausgeführt worden, deren Chemist, Herr Doktor J. A. NORBLAD mir das freundlichste und unermüdlichste Entgegenkommen erwiesen hat.

Eine grosse Anzahl Dünnschliffe und drei Prismen zum Zweck der Bestimmung des Brechungsindex hat Herr Präparator AKSEL R. ANDERSSON mit bewährter Geschicklichkeit und Bereitwilligkeit von meinen Schmelzprodukten verfertigt.

Für all diese Hülfe und all dieses Entgegenkommen spreche ich hierdurch meinen verbindlichsten Dank aus.

Einleitendes und Historisches.

Chemisch sind die Mineralien der Perowskit-Pyrochlorgruppe der Hauptsache nach Calciumsalze aus Titan-, Niob- oder Tantalsäure. Ausserdem kommen Ceritoxyde, Yttererden, Thorerde, Uran, Eisen, Manganoxyde, Kali, Natron, Zirkonerde und Fluor als wesentliche Bestandteile vor.

In geringen Mengen finden sich Oxyde von Blei, Magnesium, Beryllium, Aluminium, Kiesel, Wolfram und Zinn. 1—2 % Wasser ist ein gewöhnlicher Bestandteil selbst in den frischesten Pyrochloren, während die umgewandelten 5 % und noch mehr davon enthalten können.

Die folgenden 9 Species gehören zur Mineralgruppe:

Perowskit	$Ca\,Ti\,O_3$	Regulär krystallisirt, anomal doppelbrechend.	
Dysanalyt	$nR\,Ti\,O_3 . R\,Nb_2\,O_6$		
	$R = Ca, Fe, {}^2/_3\,Y, {}^2/_3\,Ce$	»	»
Knopit	$R\,Ti\,O_3$	»	»
	$R = Ca, Fe, {}^2/_3\,Ce$		
Pyrochlor		Regulär.	Isotrop.
aus *Miask* (Ural)			
	$\{5\,R\,Nb_2O_6 . 4R(Ti, Th)O_3\} + 4\,Na\,Fl$	»	»
» *Brevik* (Norwegen)			
	$(5\,R\,Nb_2O_6 . 2R(Ti, Th)O_3) + 4\,Na\,Fl$	»	»
» *Fredriksvärn* (Norwegen)			
	$(R_2\,Nb_2\,O_7 . R\,Ti\,O_3) + Na\,Fl$	»	»
	$R = Ca, Fe, UO_2, {}^2/_3Ce$		
» *Alnö* (Schweden)			
	$Na_6\,R_{10}\,Nb_{12}\,Zr\,O_{42}\,Fl_6$	»	»
	$Na_4\,R_7\,Nb_8\,(Zr, Ti)\,O_{29}\,Fl_4$	»	»
	$R = Ca, Fe, {}^2/_3\,Ce$		
Koppit aus *Kaiserstuhl* (Baden)			
	$5\,R_2\,Nb_2\,O_7 + 2\,Na\,Fl$	»	»
	$R = Ca, Fe, {}^2/_3\,Ce(La, Di)$		

Hatchettolith aus *Mitchell Co.* (N. Amerika)	$R(Nb, Ta)_2O_6 + H_2O$	Regulär.	Isotrop.
	$R = Ca, UO_2 . Fl, {}^2/_3 Y$		
Mikrolith aus *Amelia Co.* (Virginia)	$[R_2(Ta, Nb)_2O_7 . 2R(Ta, Nb)_2O_6] + 3NaFl$	»	»
	$R = Ca, Mg, Be, {}^2/_3(Ce, Y), UO_2$		
Pyrrhit aus *Ural* von unbekannter chemischer Zusammensetzung.		»	»
Azor-pyrrhit San Miguel (Die Azoren)			
	enthält Nb(?), Ti, Fe, Na, Ca (OSANN)	»	»
	Zr, Ur, Mn (A. A. HAYES).		

Auf Grund der bisherigen Analysen können die Mineralien mithin als Metatitanate, Meta- und Pyroniobate oder Tantalate, mit Metatitanaten öfters gemischt, betrachtet werden. Die Rolle des Fluors ist zur Zeit nicht ganz ermittelt worden. Nach der Deutung RAMMELSBERG's ersetzt das Torium den Titan. Alle zur Perowskit-Pyrochlorgruppe gehörigen Mineralien sind regulär krystallisirt. Das Pyrochlormineral bildet gelbe bis hellbraune oder schwarze, diamantglänzende, isotrope, kleine Krystalle von vorherrschender Oktaëderform. Die dem Perowskit nahestehenden Glieder der Serie sind kubische, gut krystallisirte, öfters schwarze Mineralien von einem lebhaften halbmetallischen Glanz.

Die durchleuchtenden Perowskit-Mineralien zeigen anomal doppelte Lichtbrechung. In der Mineralgruppe wechselt die Härte zwischen 5—6 und das specifische Gewicht zwischen 4—5.

In der Natur treten die Perowskit- und Pyrochlormineralien teils als primäre Bestandteile der kieselsäurearmen Eruptivgesteine (Perowskit, Pyrochlor, Azorpyrrhit), teils in stark kontakt metamorphosirten Kalksteinen (Dysanalyt, Perowskit, Knopit, Pyrochlor, Koppit) auf, teils in typisch pneumatolytischen Bildungen (Mikrolith, Pyrrhit), teils (Perowskit) als Umwandlungsprodukte im Verein mit sekundären Mineralien in Chlorit, Serpentin und Talk.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen über die Perowskit- und Pyrochlormineralien haben ganz verschiedene mineralogische Fragen behandelt.

Die in kristallographischer Hinsicht einfachen Pyrochlormineralien haben in Folge ihrer verwickelten chemischen Zusammensetzung hauptsächlich *chemische* Studien veranlasst. Die ins gemein mehr einfach zusammengesetzten Perowskitmineralien boten den Forschern ebenso schwer zu lösende Fragen innerhalb des *Kapitels der optischen Anomalien* der Mineralogie dar. Obschon eine bedeutende Menge Untersuchungen vorliegen, bleiben noch immer die Hauptfragen ungelöst, denn die chemische Natur der Pyrochlormineralien und die optischen Anomalien des Perowskits sind noch nicht befriedigend ermittelt worden.

So sagt RAMMELSBERG in seiner Mineralchemie, (80) 1895: »Indessen ist die Natur des Pyrochlors durch die bisherigen Arbei-

ten noch nicht befriedigend festgestellt», und in R. BRAUN's grosser Monographie über die optischen Anomalien (69) (1891) wird der Perowskit zu der Mineraliengruppe gezählt, deren anomale Doppelbrechung sich gegenwärtig der Erklärung entzieht.

I. Perowskit.

Das Mineral *Perowskit* wurde zuerst von G. ROSE (5) (1839) beschrieben. Der Name wurde »zu Ehren» des Vicepräsidenten Grafen L. A. PEROWSKI von Herrn Oberbergmeister KÄMMERER in Petersburg gewählt, welcher eine Stufe Kloritschiefer aus Achmatowsk bei Slatoast im Ural zu G. ROSE in Berlin übersandte, welche das damals unbekannte Mineral in kubischen Krystallen im Verein mit Krystallen von Klorit und Magnetit enthielt. G. ROSE bestimmte das neue Mineral als regulär mit kubischer Spaltbarkeit, von der Härte 5—6 und einem specifischen Gewicht von 4,017 und wies qualitativ die chemischen Bestandteile Kalk und Titansäure nach.

Im J. 1844 veröffentlichte H. ROSE (11) zwei Analysen (von JACOBSSON und BROOKS) von Perowskit aus Achmatowsk, welche die folgende Zusammensetzung zeigten:

I. 58.96 % TiO_2, 39.20 % CaO, 2.06 % FeO
II. 59.00 » » 36.76 » » 4.79 » »

Mithin eine nahe Übereinstimmung mit der für die Formel $CaTiO_3$ berechneten Zusammensetzung

58.86 % TiO_2, 41.14 % CaO,

worin, in dem natürlichen Mineral, ein Teil Kalk durch Eisenoxydul ersetzt war.

Mit dieser Zusammensetzung stimmen alle veröffentlichten Perowskitanalysen überein. Der Gehalt an Eisenoxydul wechselt mit der Undurchsichtigkeit der Krystalle.

Während der Jahre 1844—1858 liefert die Litteratur über den Perowskit in der Hauptsache nur Angaben über die Krystallform.

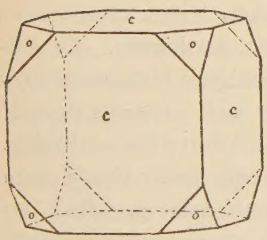


Fig. 1.

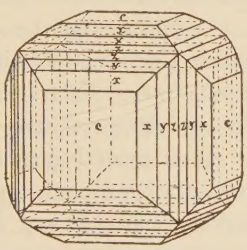


Fig. 2.

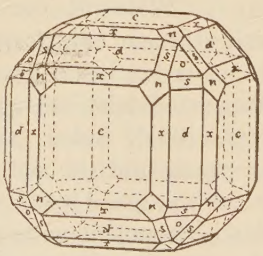


Fig. 3.

Perowskit-Krystalle nach KOKSCHAROW.

KOKSCHAROW (20), DESCLOIZEAUX (13) und DUFRÉNOY (14) beschrieben eine Anzahl neuer Formen, nämlich Oktaëder und Rhombdodekaëder

nebst drei Tetrakishexaëdern, zwei Ikositetraëdern und einem Triakisoktaëder. Die flächenreicheren Formen treten ins gemein nicht vollzählig auf. Die kubische Form ist bei diesen uralischen Krystallen immer die vorherrschende. Im J. 1858 entdeckte DESCLOIZEAUX (24) die Doppelbrechung des Perowskits und seitdem ist das Mineral Gegenstand einer grossen Menge Untersuchungen und lebhafter Besprechungen in der mineralogischen Litteratur gewesen.

Nach DESCLOIZEAUX waren Krystalle aus dem Ural und Zermatt (Schweiz) zweiaxig doppelbrechend und die optischen Axen gingen fast normal gegen je ihre Fläche des Würfels. Der optische Axenwinkel war mithin beinahe 90°. Später (33) (1868) teilte DESCLOIZEAUX mit, dass er im Perowskit aus Zermatt den Winkel um die positive Bisektrise kleiner als den Winkel um die negative Bisektrise gefunden habe.

Im J. 1861 teilte HESSENBERG (28) eine Reihe genauer, goniometrischer Bestimmungen an einem kleinen, an Flächen ungemein reichen Perowskitkrystall aus Wildkreuz-Joch (Tirol) mit. Diese Messungen zeigten eine vollkommene Übereinstimmung mit den Forderungen des regulären Systems. Dasselbe Resultat ergab (1872) die goniometrische Untersuchung G. VON RATH's (38) an einem anderen auch an Flächen aussergewöhnlich reichen Tyroler-Perowskit, und KOKSCHAROW konnte (34) 1870 nach Messungen an einer grossen Menge russischer Perowskit-Krystalle von verschiedener Durchsichtigkeit darthun, dass dieselben jene für die reguläre geometrische Symmetrie theoretisch notwendigen Winkel hatten. Mit diesen Beweisen für die geometrische Symmetrie fiel die Vermutung DESCLOIZEAUX'S, dass die Substanz des Perowskits dimorph sei, die lichtbraunen, durchsichtigen Varietäten doppelbrechend und rhombisch, die schwarzen, undurchsichtigen dagegen regulär seien. So fiel auch diejenige HESSENBERG's (35), dass der doppelbrechende Perowskit eine Paramorphose des ursprünglich einfachbrechenden sei, und zwar durch die von HESSENBERG selbst erwähnte Thatsache, dass künstlicher Perowskit, von HAUTEFEUILLE 1865 (30) dargestellt, auch doppelbrechend ist. Der Möglichkeit einer Erklärung, von KENNGOTT 1866 vorgeschlagen (31), nämlich dass der Perowskit hexagonal rhomboëdrisch sei, wie die chemisch analogen Mineralien Eisenglanz und Ilmenit, widersprach ganz bestimmt die Art der Doppelbrechung.

Während die Ansichten über die Krystallform des Perowskits sich ziemlich bald feststellten, veranlassten die optischen Eigenschaften des Minerals bis heute unvereinbare Verschiedenheiten der Ansichten. Gegenüber den Beobachtungen DESCLOIZEAUX's traten diejenigen HESSENBERG's (35) (1871), indem sein Perowskitkrystall aus Tyrol sich *einaxig* doppelbrechend mit der optischen Axe normal gegen eine Würfelfläche hinauslaufend zeigte. DESCLOIZEAUX, aber welcher fortwährend dieser Frage seine Aufmerksamkeit widmete, erklärte im J. 1877 (43), nachdem er selbst den Krystall HESSENBERG's untersucht hatte, dass auch dieser »unzweifelhaft zweiaxig» sei, mit der spitzen Bisektrise senkrecht gegen die Würfelfläche, und der Winkel der optischen Axen ungefähr 40°. Die Beobachtung HESSENBERG's von dem Austreten eines einaxigen Axelbildes auf eine Würfel-

fläche erklärte KLEIN (1881) (53) durch die Annahme einander kreuzender, zweiaxiger Axenbilder. Im J. 1878 musste jedoch DESCLOIZEAUX (47) nach optischen Untersuchungen von drei Schnitten parallel mit drei in einer Ecke zusammenstossenden Rhombendodekaëdern eines Zermatt-Perowskitkrystalls seinem Zweifel Ausdruck geben, je eine Erklärung dieser Erscheinungen finden zu können, da nicht einmal die Beobachtungen über denselben Krystall übereinstimmten.

Die anomale Doppelbrechung des Perowskits ist indess mit einer komplicirten Lamellirung verbunden. Ausserdem sind die Würfelflächen kreuzweise parallel mit den Kanten gestreift. Die Flächen (h k o) und (h k l) sind oft nicht vollzählig, und wenn sie dies sind, kann man bisweilen an den Würfelkanten eine Fuge mit Haken bemerken, welche darauf hindeutet, dass sie zwillingsartig zusammengewachsen sind.

KOKSCHAROW, welcher jedoch der in durchgehendem Licht in Schliffen sichtbaren Lamellirung keine Aufmerksamkeit widmete, folgerte (1870) (34) aus den obenerwähnten Erscheinungen, dass die Perowskitkrystalle pentagonal hemiëdrisch und oft Durchkreuzungszwillinge nach den Rhombendodekaëderflächen sind. In dem »Zweiten Anhang zum Perowskit» 1875 (40) schlägt KOKSCHAROW vor, den Perowskit als rhombisch krystallisirend in Formen, welche mit den regulären nahe übereinstimmen, zu betrachten. Zwei mit einander parallele Flächen des Würfels würden dann basische Pinakoiden sein, die vier anderen Brachy- und Makropinakoiden; die übrigen Flächen würden dieser rhombischen Aufstellung gemäss nomenklatirt werden. Die Bezeichnung der Zwillingsbildung wurde in Übereinstimmung damit gebracht. Da indessen DESCLOIZEAUX (1878) (48) dabei hervorgehoben hatte, dass diese Deutung sich nicht mit der Thatsache vereinigen liesse, dass eine optische Axe und keine Bisektrise auf einer Würfelfläche des Perowskits zu beobachten sei, änderte KOKSCHAROW in seinem »Dritten Anhang zum Perowskit» 1878 (50) seine Hypothese auf DESCLOIZEAUX' Vorschlag dahin, dass in der rhombischen Form eine Zone von Hexaëderflächen 4 Prismaflächen mit Prismawinkeln von beinahe 90° ausmache, die Rhombendodekaëderflächen mithin Pyramidenflächen und Brachy- und Makropinakoiden, und die Oktaëderflächen in der rhombischen Form folglich Makro- (201) und Brachydomen (021) seien. Die von KOKSCHAROW beschriebene Zwillingsbildung folgte dem Gesetz: Zwillingsplan (111).

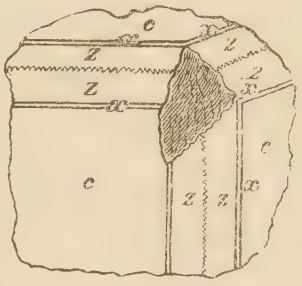


Fig. 4.
Zwillingsartige Verwachsung beim Perowskit nach Kokscharow.

Diese Hypothese ist zur Erklärung der optischen Verhältnisse des HESSENBERG'schen Tyrolerperowskits ungenügend, denn, wie oben gesagt, eine spitze Bisektrise geht auf der Hexaëderfläche jener Krystalle aus.

Zu dieser Zeit hatten krystallographisch-optische Untersuchungen auf verschiedenen Gebieten im Bereich der krystallisirten Substanzen eine

namhafte Menge von Beispielen optisch anomaler Doppelbrechung ans Licht gebracht.

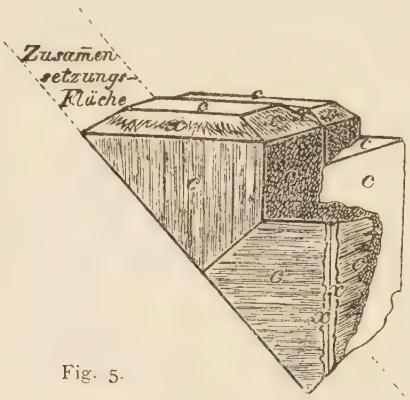


Fig. 5.

Zwillingsartige Verwachsung beim Perowskit nach v. Kokscharow.

In den Jahren 1813—1828 hatte BREWSTER, der Entdecker des Zusammenhanges zwischen der Krystallform und der Zahl optischer Axen, Doppelbrechnng in einer grossen Anzahl regulärer Substanzen nachgewiesen, wie bei *Steinsalz, Flussspat, Spinell, Diamant, Blende, Boracit, Leucit, Analcim.*

Selbst bei nicht regulär krystallisirten Substanzen, wie *Apophyllit, Chabasit* und *Topaz* hatte BREWSTER optische Anomalien entdeckt und bei amorphen Substanzen wie *Wachs, Harz, Gummi, Hornsubstanz* u. s. w. eine Doppelbrechung nachgewiesen als Resultat von Druck, Verdorrung oder schneller Abkühlung nach Erhitzung.

Mit den oben erörterten Streitigkeiten über die Doppelbrechung des Perowskits waren gleichzeitig die analogen Anomalien der Mineralien *Leucit* und *Boracit* Gegenstände lebhafter Diskussionen in der mineralogischen Litteratur. Die Doppelbrechung dieser drei Mineralien ist mit einer komplicirten Lamellierung verbunden, welche als eine polysynthetische Zwillingsbildung aufgefasst werden kann. Die Zwillingsgesetze des *Leucits* sind denn nach HIRSCHWALD: Zwillingsplan (110) und (201), wobei das Mineral als tetragonal aufgefasst wird. Die Lamellirung des *Boracits* wurde von BAUMHAUER als Zwillingsbildung nach (111) gedeutet und nach demselben Verfasser liesse sich die Lamellirung des *Perowskits* auch auf diese Weise auffassen. Diese Auffassungsweisen rücksichtlich der anomalen Doppelbrechung sind Verwertungen der Hypothese, welche MALLARD 1876 in seinem berühmten Werke »Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre de substances cristallisées» (22) dargestellt hatte.

Dieser Hypothese gemäss besitzen diejenigen krystallisirten Substanzen, welche niedrigeren Symmetrieklassen angehören, sich in ihren Winkelwerten aber den höheren nähern, die Fähigkeit durch eine polysynthetische Zwillingsbildung Komplexe zu erzeugen, die Krystallindividuen einer höheren Symmetrie ähnlich sind. Der Prismawinkel des *Aragonits* ist annäherungsweise 120° und durch Zusammensetzung von drei Krystallindividuen nach dem Zwillingsgesetz: Zwillingsplan (110), bildet sich ein Krystallkomplex von hexagonalem Aussehen.

Ähnlich würden Boracit, Leucit und Perowskit nebst mehreren »pseudoregulär» krystallisirenden Substanzen aus einer Menge einfacher Kry-

stallindividuen von einer niedrigeren Symmetrie, aber mit krystallographischen Konstanten, die sich jedoch den regulären nahe stellen, aufgebaut sein. Nach MALLARD wäre es auch möglich, dass eine Ähnlichkeit zwischen zwei ungleichwertigen krystallographischen Richtungen, z. B. den Axen *a* und *b* in einem rhombischen Krystall, veranlassen könnte, dass diese beiden Richtungen bei der Bildung und dem Aufbau des Krystalls einander im Krystallbau verträten; die Richtungen wären isomorph und die Richtungen zweier Krystallmolekülen *a*, *b* und a_1, b_1 kämen in zwei Orientierungen vor: *a* parallel mit a_1 und parallel mit b_1, während die *c*-Axe sämmtlicher Molekülen dieselbe Richtung einnähme. Die optischen Elasticitätsaxen könnten einander dabei mehr oder weniger vollständig ausgleichen. Wenn die Mischung der verschiedenen Orientierungen eine weniger intime ist, entsteht ein Bau von Lamellen, deren optische Verhältnisse die wahren krystallographischen Charaktere des einfachen Krystalls an den Tag legen.

Diese hier kurz besprochene Hypothese übte einen starken Einfluss auf die Auffassung der optischen Anomalien, und die wissenschaftliche Diskussion dieser Fragen gewann eine neue Lebhaftigkeit und zwar jetzt zwischen den Gegnern und den Anhängern der MALLARD'schen Hypothese. 1880 machte BAUMHAUER (52) einen Versuch, durch *Ätzungen* die Symmetrie des Perowskits auszuforschen und fand die Ätzfiguren auf eine rhombische Krystallform hindeutend. Im Anschluss daran erklärte jener Forscher die Lamellierung für eine polysynthetische Zwillingsbildung nach (110) und (111), wobei der einfache rhombische Perowskitkrystall dieselbe Aufstellung erhielt, welche DESCLOIZEAUX schon vorgeschlagen (Seite 7).

Schon 1879 (51) hatte BAUMHAUER mittelst der Ätzmethode den *Boracit* behandelt, welcher durch seine vollständige Durchsichtigkeit einen genaueren Vergleich zwischen der Beschaffenheit der Ätzfiguren und der optischen Orientierung gestattet, und ihn für rhombisch und hemimorph zwillingslamellirt nach Prisma und Pyramide erklärt. Für dieses Mineral ebensowohl als für den Perowskit erhält BAUMHAUER, durch eine gleiche Annahme hinsichtlich der Stellung der rhombischen Primitivform zum regulären Komplex dasselbe Axenverhältnis a : b : c = 1 : 1 : 0,70711, wo die Zahl 0,70711 das Verhältnis zwischen der zweizähligen und vierzähligen Symmetrieaxe des regulären Oktaëders, oder gleich der vierzähligen Symmetrieaxe zur doppelten zweizähligen ist. Die beiden chemisch so verschiedenen Substanzen *Boracit* ($Mg_7 Cl_2 B_{16} O_{31}$) und Perowskit ($Ca Ti O_3$) würden dann eine sehr grosse Ähnlichkeit in ihren krystallographischen Konstanten (52) zeigen.

BAUMHAUER's Versuche wurden (1882) von BEN SAUDE (55), einem der Gegner der MALLARD'schen Hypothese, wiederholt. Seine Ätzversuche stimmen gut mit den BAUMHAUER'schen überein, er spricht aber dem Zeugniss der Ätzfiguren den Wert einer endgültigen Entscheidung hinsichtlich der wirklichen Symmetrie ab, teils weil verschiedene Ätzmittel (Fluorwasserstoffsäure und schmelzendes Kaliumhydroxyd) Ätzfiguren verschie-

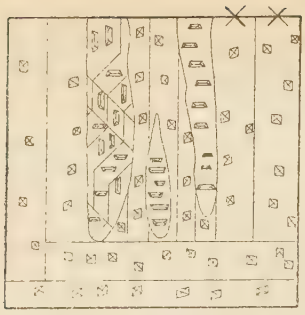


Fig. 6.
Ätzfiguren beim Perowskit auf (100) nach Ben Saude.

dener Symmetrie geben, teils weil Fälle eintreten, wo sich die Ätzfiguren über die Grenzen zwischen den ungleich orientirten Lamellen hinausstrecken.

Nach Baumhauer, Ben Saude und Klein (59) hat die Lamellierung des Perowskits das folgende Aussehen:

Schleifproben, mit den Würfelflächen parallel, zeigen zwei gegen einander winkelrechte Lamellensysteme, mit den Kanten des Würfels parallel und mit der Auslöschung parallel mit den Diagonalen der Würfelfläche. Diese Lamellen bedecken sich beim Ätzen mit Flusssäure mit rhombisch abgegrenzten Vertiefungen, deren Diagonalen mit den Auslöschungen parallel sind und die zwei verschiedene Stellungen haben. Bei der Ätzung mit schmelzendem Kalihydrat bilden sich quadratische Löcher, deren Diagonalen mit den Richtungen der Würfelkanten

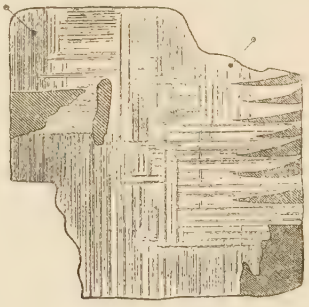


Fig. 7.
Lamellierung beim Perowskit in Dünnschliffe (100) nach Ben Saude.

zusammenfallen. Zwischen diesen sehr stark doppelbrechenden Lamellen liegen schmale Partien einer schwächeren Doppelrechung, welche das Austreten einer optischen Axe zeigen und beim Ätzen mit Flusssäure monosymmetrische, linienartige Ätzfiguren in 4 verschiedenen Stellungen bekommen. (Fig 6). Von diesem Schema unterscheidet sich der Perowskit aus Pfitsch in Tyrol dadurch, dass die beiden optischen Axen an derselben Würfelfläche austreten, dass die Lamellierung parallel mit den *Diagonalen* des Würfels geht, und dass die Auslöschung den *Kanten des Würfels* parallel ist.

Dünnschliffe, *einer Rhombendodekaëderfläche parallel* geschnitten, zeigen drei verschiedene Lamellensysteme. In der Lage, bei welcher die Polarisationsebenen der Nicols mit den Diagonalen der rhombischen Fläche zusammenfallen, erscheint das eine System dunkel, während die beiden an-

deren beim Drehen des Präparates 45° nach rechts oder links das polarisirte Licht auslöschen. In den ersteren Teilen geht eine Bisektrise senkrecht aus.

Im Schnitt, *mit einer Oktaëderfläche parallel,* erscheinen drei Lamellensysteme den Randkanten parallel gerichtet und auch mit diesen parallel auslöschend.

Zu dieser Beschreibung muss noch hinzugefügt werden, dass BEN SAUDE bei Anwendung einer starken Vergrösserung beobachtete, dass die Lamellen der Würfelfläche aus noch feineren Lamellen aufgebaut worden waren, die eine verschiedene Polarisationsfähigkeit und eine etwas verschiedene Auslöschung zeigen, was auch FEDOROW (81) scheint bemerkt zu haben. Man vergleiche auch die Beschreibung des *Knopits.*

Die Lamellierung des Perowskits ist nach BEN SAUDE keine eigentliche Zwillingslamellierung, denn der Verlauf der Lamellen ist zum Teil von Rissen bestimmt, welche die Substanz durchsetzen, und die Lamellierung verändert sich durch Erheizen. BEN SAUDE legt dagegen das Hauptgewicht auf das reguläre Äussere des Perowskits und sagt: »der Perowskit krystallisirt regulär, paralellflächig hemiëdrisch und seine Doppelbrechung ist, wie bei andern optisch anomalen Krystallen, hervorgerufen durch Aenderungen der ursprünglichen Gleichgewichtslagen beim Wachsthum der Krystalle.» Dieser Verfasser schliesst sich damit an die der MALLARD'schen Hypothese entgegentretende Schule an, welche geltend machen will, dass innere Spannungen in den Krystallen Ursachen der optischen Anomalien seien, eine Ansicht, welche in zahlreichen Aufsätzen von MARBACH, REUSCH, KLOCKE und KLEIN entwickelt worden ist. Dagegen pflichten KOKSCHAROW, TSCHERMAK, GROTH und BRAUNS der Ansicht bei, welche BAUMHAUER, auf Ätzungsstudien gestützt, über die Lamellierung des Perowskits geäussert hat.

TSCHERMAK schlägt den Ausdruck *mimetisch* für den Perowskit und die Mineralien vor, welche eine Zusammensetzung von Krystallindividuen einer niedrigeren Symmetrie aufweisen. Nachdem KLEIN (53) gezeigt hatte, dass die Lamellierung des Boracits beim Erhitzen sich veränderte, machte MALLARD (56) auf demselben Wege die interessante Entdeckung, dass dieses Mineral bei 300° seine anomale Doppelbrechung schnell verliert und einfachbrechend wird. Dies ist auch mit dem Leucit der Fall. Erhitzungsversuche mit Perowskit haben dagegen kein solches Resultat ergeben. BRAUNS (69) erhitzte ein Perowskitpräparat bis auf anfangende Rotglut ohne irgend eine Veränderung der Doppelbrechung zu beobachten. DESCLOIZEAUX bemerkte jedoch (32), dass der Winkel zwischen den optischen Axen von 87° 55′ zu 93° C. beim Erhitzen von 21°,5 zu 170°,8 C. sich änderte.

In Anbetracht der grossen Analogie mit Boracit lässt sich jedoch vermuten, dass auch der Perowskit gleichfalls dimorph ist, dass dessen Umwandelungstemperatur aber zu hoch liegt, um der Beobachtung offen zu

sein. — Es wäre mithin wahrscheinlich, dass der Perowskit zu den *dimorphen enantiotropen* (66) Substanzen zu rechnen sei, zu denen Boracit Kalium-Sulphat, Ammonium-Nitrat, Salpeter, Silber-Nitrat u. A. gehören und deren Kennzeichen ist, dass es eine bestimmte Temperatur giebt, bei welcher der Übergang zwischen den verschiedenen Modificationen in einer oder der anderen Richtung vorsichgeht, je nachdem die Temperatur eine steigende oder fallende ist.

Von den Gesichtspunkten der Krystallstrukturlehre aus ist das Perowskit-Problem von E. VON FEDOROW 1892 (81) behandelt worden. Von ihm werden Perowskit, Boracit und Leucit zu verschiedenen Strukturformen des regulären und rhombischen Systems gestellt, und die enantiotrope Umwandlung von der regulären zu der rhombischen Symmetrie schreibt er der Polymerisation der Krystallmolekülen zu.

Knopit.

Aus *Alnö*, Schweden (bei Sundswall) ist ein cerhaltiger Perowskit bekannt (77), welcher in krystallinischem Kalkstein und in einer nephelin- und serpentinführenden Breccie innerhalb des Gebietes des Nephelinsyenits der Insel Alnö vorkommt.

Die chemische Zusammensetzung dieses Perowskits, welcher ausser durch den Gehalt des Ceroxyds (4.4—6.8 %) auch durch 0.4—2.0 % Alkalien und in einer Varietät durch 1.29 % Zirkonerde charakterisirt ist, entspricht nicht völlig der Formel $RO . TiO_2$, denn die Basen sind überschüssig. — RAMMELSBERG berechnet die Formel $41\ RTiO_3 + Ce_2O_3$ und $8\ (3\ RTiO_3 + RTi_2O_5) + Ce_2O_3$.

Das Mineral krystallisirt in zwei Typen von verschiedenem Krystallhabitus und auch etwas verschiedener Zusammensetzung. Krystalle Typus I zeigen Kombinationen vom Würfel und Oktaëder im gleichen Masse mit schmalen, abgerundeten Abstumpfungen von nicht sicher zu bestimmenden Tetrakishexaëdern und Ikositetraëdern. Oft sind die Würfelflächen konisch abgerundet. Fig. 8.

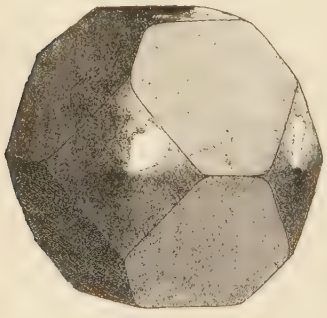


Fig. 8.
Knopit-krystall mit konisch abgerundeten Hexaëderflächen.

Typus II kommt als einfache Würfel vor, zuweilen mit kleinen Abstumpfungen der Oktaëderflächen. Bildet mitunter Durchdringungszwillinge nach (111).

Beide Varietäten sind schwarzglänzende Krystalle von etwa 5 mm. im Durchmesser. Nur in den dünnsten Schnitten sind sie durchleuchtend und im Typus I können in durchgehendem Licht die optischen Verhältnisse des Perowskits, obschon undeutlich, erkannt werden. Mattgeschliffene Flächen des Krystalltypus I zeigen *im Hexaëderschnitt* in reflektirtem Licht eine prachtvolle Lamellierung von

höchstens 0.2 mm. breiten, lebhaft reflektirenden Lamellen in einer dunklen Substanz, parallel mit den Kanten des Würfels und dabei auch ein anderes, untergeordnetes System, von dem vorigen 45° abweichend. *Im Rhombendodekaëderschnitt* ist die Lamellierung am kräftigsten und schönsten entwickelt und winkelrecht gegen die Oktaëderschnitte, d. h. parallel mit 2 im Schnitt gelegenen dreizähligen Symmetrieaxen, gerichtet.

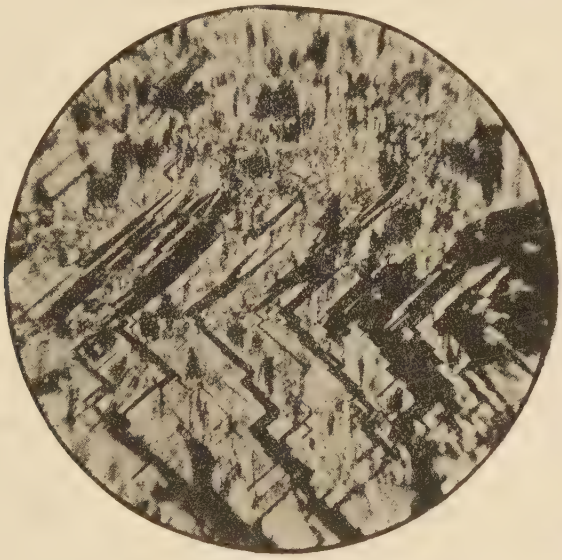


Fig. 9.
Lamellierung beim Knopit, Schliff || (1 1̄ 0) Reflektirtes Licht.

Im Schnitt, parallel mit den *Oktaëderflächen*, ist die Lamellierung in drei Systemen geordnet, gegen jede Oktaëderkante senkrecht gerichtet, aber weniger deutlich und merkbar.

Bei starker Vergrösserung beobachtet man in den zwei erstgenannten Schnitten ein System äusserst feiner, paralleler Lamellen, welches vollständig die gröberen ausfüllt. Diese liegen immer in einer Richtung, parallel mit einer der regulären Krystallaxen.

Typus I zeigt eine Andeutung zur Spaltbarkeit, parallel mit den Würfelflächen. Das specifische Gewicht ist ein klein wenig höher als bei dem Perowskit, nämlich 4.1—4.3.

Dysanalyt.

Bei chemischer Analyse fand KNOP 1877 (44), dass das von BUTZENGEIGER entdeckte, von WALCHNER (1825) als krystallisirte, kubische Titansäure und von BREITHAUPT, VOGLER, G. ROSE, SENECA und LEON-

HARD als *Perowskit* angesehene und von SENECA analysirte Mineral aus dem körnigen Kalkstein bei Kaiserstuhl in Baden, ausser Kalk, Eisenoxyd und Titansäure auch *Niobsäure, Ceroxyd* und *Natron* enthielt.

1890 veröffentlichte F. W. MAR (68) eine Analyse des sog. Perowskits aus dem Nephelinsyenitpegmatit aus *Magnet Cove (Arkansas)* und zeigte, dass dieser *seltene Erden, Niob-* und *Tantalsäure* nebst den Hauptbestandteilen Kalk- und Titansäure enthielt.

Die Analysen KNOP's und MAR's zeigen das folgende Aussehen:

Dysanalyt

	aus Kaiserstuhl (KNOP)	aus Arkansas (MAR)
Titansäure	40.57 %	44.12 %
Niobsäure	22.73 »	4.38 »
Tantalsäure	——	5.08 »
Ceritoxyde	5.58 »	0.10 »
Yttererden	——	5.42 »
Kalk	19.36 »	33.22 »
Magnesia	Spuren	0.74 »
Manganoxydul	0.42 %	——
Eisenoxydul	5.70 »	0.23 »
Eisenoxyd	——	6.16 »
Natron	3.50 »	enthält keine
Kali	Spuren	Alkalien
Kieselsäure	2.31 %	0.08 %
Thonerde	kleine Menge	——
Fluor	Spuren	——
Gesammtsumme	100.17	93.53

Nach Abrechnung der Kieselsäure als für das Mineral unwesentlich findet KNOP für sein Mineral die Formel $6\,RTiO_3 + RNb_2O_6$, folglich eine isomorphe Mischung von Perowskitsubstanz, Metatitanat und Metaniobat von seltenen Erdmetallen und Natrium.

MAR berechnet das Verhältnis $23\,RO \,.\, 2\,R_2O_3 \,.\, R_2O_5 \,.\, 20\,RO_2$, wobei der bei der Analyse gefundene Gehalt an Eisenoxydul nebst einer entsprechenden Menge Eisenoxyd als Fe_3O_4 abgerechnet worden ist.

BEN SAUDE's Beobachtungen (1882) über die optischen Eigenschaften des oktaëdrisch ausgebildeten Minerals aus Arkansas bewiesen dessen vollkommene krystallographische Übereinstimmung mit den wirklichen Perowskiten. Mit Ätzmitteln dagegen ergiebt weder der amerikanische Dysanalyt noch der Knopit Resultate, die sich deuten liessen.

Pyrochlor.

Auch die Geschichte des Pyrochlorminerals fängt im Anfang unseres Jahrhunderts an. Die Entdeckung dieses Minerals bei *Fredriksvärn*

schreibt man dem Mineralogen TANK, dem Entdecker des Polymignits und des Xenotims, zu; ausser dem fanden es später (1826) WÖHLER, BERZELIUS und BRONGAIRT in einem Gang im Zirkonsyenit bei *Laurvik*. Den Namen

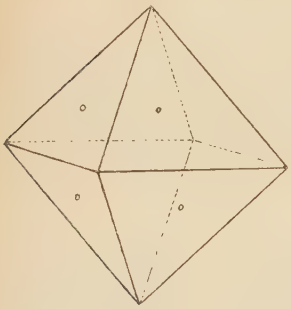


Fig. 10.

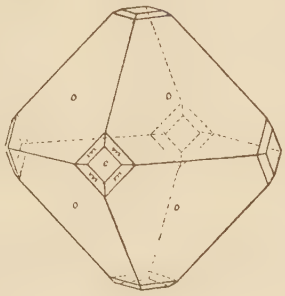


Fig. 11.

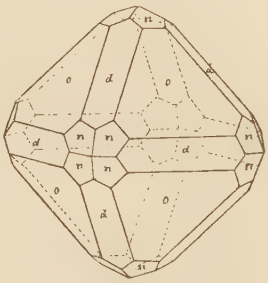


Fig. 12.

Pyrochlorkrystall nach KOKSCHAROW.

wählte BERZELIUS mit Rücksicht auf die Eigenschaft des Minerals beim Erhitzen vor dem Löthrohr eine gelbe Farbe anzunehmen.

Die (1) 1826 von WÖHLER mitgeteilte erste Analyse des Pyrochlors aus Fredriksvärn hatte das folgende Aussehen.

Titansäure	62.75	%
Kalkerde	12.85	»
Uranoxydul	5.18	»
Ceroxyd (unrein)	6.80	»
Manganoxidul	2.75	»
Eisenoxyd	2.16	»
Zinnoxyd	0.61	»
Wasser	4.20	»
Flussäure	Spur	
Talkerde	»	
Summe	93.30	%

Mikrolith,

das später als Tantalpyrochlor charakterisirte Mineral, wurde unter Mineralien aus *Chesterfield* (Mass.) von C. U. SHEPARD entdeckt, welcher dasselbe zum ersten Mal im J. 1835 (2) beschrieb.

1837 (3) lieferte SHEPARD eine chemische Untersuchung über Mikrolith aus demselben Fundorte und auch eine approximative quantitative Analyse:

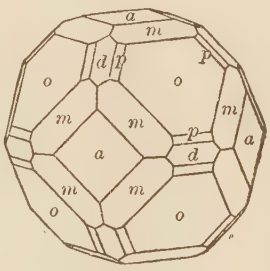


Fig. 13.
Mikrolith nach FEIST.

Columbic acid	75.70 %
Lime	14.84 »
Tungstic acid, *Yttria*, *Protoxyd af uranium*	7.42 »
Moisture	2.04 »

WÖHLER's und SHEPARD's oben angeführte Analysen beanspruchen keine Genauigkeit, und beide Verfasser vermeiden auf Gund derselben irgend eine Meinung hinsichtlich der chemischen Konstitution des Minerals zu äussern.

Pyrrhit

wird von G. ROSE (1840) (7) (4) unter Mineralien aus Alabaschka (in der Nähe von Murzinka im Ural) beschrieben als rötlich gelbe (»pomeranzengelbe») ungefähr 3 Linien grosse Oktaëder, in die Fläche grosser Feldspathkrystalle im Verein mit Albittafeln, Lithionglimmer, grossen, nelkenbraunen Bergkrystallen und vereinzelten, weissen Topazen eingewachsen. G. ROSE teilt nun Löthrohrreaktionen des Minerals mit und bemerkt dann: »Die Bestandtheile sind noch ganz unbekannt», eine Äusserung, die noch heutzutage ebenso gültig ist.

Azor-Pyrrhit

nennt HUBBARD (62) (1886) die kleinen, orangeroten Oktaëder, welche mit Albit auf San Miguel, einer der Azoren, vorkommen und VON TESCHEMACHER 1844 (12) zum Pyrrhit ROSE's geführt worden sind. Ein gleichartiges Mineral kommt nach HUBBARD in Sanidinbomben aus dem *Lachersee* vor. Qualitative chemische Versuche sind von A. A. HAYES 1850 (17) und OSANN 1887 und 1888 (64) ausgeführt, aus welchen es hervorgeht, dass dieses Mineral aus den Azoren wahrscheinlich eine zirkonium- und cerhaltige Pyrochlorvarietät ist.

Kleine Krystalle eines mikrolithähnlichen Minerals aus *Haddam*, Connecticut, nennt STEPARD *Haddamit*. Sie bestehen aus kleinen, diamantglänzenden Oktaëdern und sind von einer Farbe »zwischen Wöhlerit und Monazit» mit einer Härte von 5—5,5. Chemische Untersuchungen fehlen.

Die chemische Zusammensetzung der Pyrochlormineralien konnte analytisch ins Klare nicht gebracht werden, ehe die Eigenschaften und die gegenseitigen Verhältnisse der Titan-, Niob- und Tantalsäuren von der chemischen Wissenschaft hinreichend klargestellt worden waren. Erst in den sechziger Jahren war die Chemie dieser Stoffe so entwickelt worden, dass sich feststellen liess, welche von denselben gleichzeitig in die natürlichen Mineralien eingehen. Die Entdeckung HERMANN's, dass Columbite und Tantalite *sowohl* Tantal- *als* Niobsäure enthalten, besonders aber die wichtigen Arbeiten MARIGNAC's, BLOMSTRAND's und H. SAINT-CLAIRES-DEVILLE's und TROOST's über die für die Säuren charakteristischen Fluor- und Chlorverbindungen waren es, die nach langer, unbehülflicher Verworrenheit ein genaueres Verständnis der Zusammensetzung der Niob- und Tantalmineralien ermöglichten (42) (45). Zu der Polemik, welche über das Vorkom-

men und die Eigenschaften der Tantal- und Niobsäure geführt worden ist, haben auch chemische Untersuchungen über das Pyrochlormineral Beiträge geliefert.

Der soeben angeführten Analyse WÖHLER's folgten (1839) Analysen von Pyrochlor aus *Miask* und *Brevik* (6). WÖHLER berichtigt seine vorige Bestimmung von der Titansäure (s. S. 195) dahin, dass er jetzt »*titanhaltige Tantalsäure*» sagt, und teilt in »Bemerkungen über die Tantalsäure» wichtige Beobachtungen mit, welche zur Unterscheidung der Metallsäure des Pyrochlors — die nach dem, was wir jetzt wissen, Niobsäure ist — von ECKEBERG's und BERZELIUS' Tantalsäure beigetragen haben.

Ebenso wurde die Frage nach der Metallsäure des Mikroliths entwickelt. In SHEPARD's erster Analyse 1837 wird dieselbe als »Columbic-acid» aufgeführt. 1842 veröffentlichte TESCHEMACHER und HAYES (8) eine Untersuchung des Minerals mit der folgenden, von HAYES ausgeführten Analyse:

Titanic acid	80.00
Oxide of Tin	11.8
iron	
cerium	
uranium	
Lime	8.2
	100.0

Diese Analyse, gegen die erste WÖHLER's von Pyrochlor gestellt, veranlasste die Verfasser, die Ansicht auszusprechen, dass SHEPARD's Mikrolith identisch mit dem Pyrochlor WÖHLER's sei.

Noch dasselbe Jahr erhob SHEPARD (9) Einspruch gegen diese Ansicht und wies nach, dass sich bestimmte Verschiedenheiten hinsichtlich der Härte und des spez. Gewichtes zwischen den beiden Mineralien vorfinden. Er sah den Mikrolith als ein Columbat von Yttererde und Kalk an. In einem folgenden Aufsatz (10) giebt HAYES eine neue, ausführlichere Analyse des Mikroliths und widerruft hier seine Meinung rücksichtlich der Metallsäure, welche er jetzt in Übereinstimmung mit SHEPARD als »Columbic acid» bezeichnet.

Von Pyrochlor aus *Fredriksvärn* teilt HAYES zwei neue Analysen mit, und teils auf sie gestützt, teils auf Grund der von WÖHLER 5 Jahre früher ausgesprochenen, veränderten Ansicht über die Metallsäuren des Pyrochlors als eine Mischung von Tantal- und Titansäure, glaubt jedoch HAYES an der Ansicht von der Idendität der beiden Mineralien festhalten zu sollen. Wie oben gesagt, war es nämlich erst in den sechziger Jahren, dass die Chemie der beiden Metallsäuren so entwirrt worden war, dass die Missgriffe WÖHLER's, SHEPARD's und HAYES' berichtigt werden konnten. Die Metallsäure des Pyrochlors, ausser ein wenig Titansäure ist mit der von HATCHETT 1801 in amerikanischem Columbit entdeckten Niobsäure (Columbiumsäure) identisch, die des Mikroliths dagegen ist hauptsächlich Tantalsäure, in ihren Eigenschaften mit der von ECKEBERG in finnländ-

ischen und schwedischen Tantaliten und Yttrotantaliten gefundenen Metallsäure übereinstimmend.

Nachdem MARIGNAC in den Verbindungen der Fluoride und Oxyfluoride der Säuren mit Fluorkalium ein zuverlässiges Mittel zu ihrer Unterscheidung gefunden und BLOMSTRAND und DÉVILLE et TROOST die ehemals unüberwindlichen Widersprüche in der Chemie dieser Grundstoffe gelöst hatten, gelang es RAMMELSBERG, die Zusammensetzung der Tantal- und Niobmineralien zu entwirren.

In seiner namhaften Arbeit »Über die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen» 1871 (36) liefert er eine bedeutende Anzahl von ihm ausgeführter, neuer Analysen von Pyrochlor aus *Miask*, *Fredriksvärn* und *Kaiserstuhl* nebst einer kritischen Zusammenstellung und einer Berechnung aller bis dahin gefundenen analytischen Resultate. In den letzten Teilen seines *Handbuches der Mineralchemie* folgt er den Resultaten der neueren Untersuchungen über die Pyrochlormineralien und giebt zum Teil neue Deutungen von den älteren, je nachdem dies durch die veränderten Ansichten über die Natur der im Pyrochlor enthaltenen Grundstoffe nötig geworden war.

Als Schlussfolge seiner Untersuchungen über Pyrochlor äussert sich RAMMELSBERG 1871 in seiner oben angeführten Abhandlung, S. 203, wie folgt:

»Fassen wir die Erfahrungen über den Pyrochlor zusammen, so ist das Ergebnis: die verschiedenen Abänderungen sind isomorphe Mischungen von Fluornatrium, von niobsaurem und titansaurem Salz zweiwertiger Metalle. In dem Perowskit von *Miask* und *Brevig* befindet sich das niobsaure Salz überdies in isomorpher Mischung mit entsprechendem thorsaurem Salz.»

In Übereinstimmung damit setzt RAMMELSBERG die folgenden Formeln an:

I. Pyrochlor aus *Miask* $4\,Na\,Fl + \left\{\begin{matrix} 6\,R\,Nb^2O^6 \\ 4\,R(Ti,\,Th)\,O^3 \end{matrix}\right\}$

II. Pyrochlor aus *Brevig* $4\,Na\,Fl + \left\{\begin{matrix} 5\,R\,Nb^2O^6 \\ 2\,R(Ti,\,Th)O^3 \end{matrix}\right\}$

III. Pyrochlor aus *Fredriksvärn* $Na\,Fl + \left\{\begin{matrix} R^2Nb^2O^7 \\ RTi\,O^3 \end{matrix}\right\}$

IV. Pyrochlor aus *Kaiserstuhl* $5\,(Na,\,K)\,Fl + 3\,R^2Nb^2O^7$

Die Übereinstimmung zwischen den hieraus berechneten Werten und der gefundenen Zusammensetzung ist eine vollkommen befriedigende. Die Oxyde und Yttererden sind hier nach älterer Fassung mit der Formel $\overset{II}{R}O$ aufgeführt.

In seinem ersten *Ergänzungsheft zur Mineralchemie* 1886 berechnete RAMMELSBERG dieselben Analysen unter der Annahme, dass diese Stoffe als Sesquioxyde eingehen, wobei jedoch nur der von KNOP (37) als *Koppit* bezeichnete sesquioxyd- und alkalireiche Pyrochlor aus *Kaiserstuhl*,

welcher sich als frei von Titansäure und Thorerde und arm an Fluor erwiesen hatte, seine Formel verändert bekommt.

$$2\,Na\,Fl + 5\,R^2Nb^7O^7$$

oder genauer nach der Schreibweise RAMMELSBERG's

$$\begin{cases}(4\,Na\,Fl + 5\,Ce^2Nb^6O^{21}) \\ 10\,(2\,Na\,Fl + 5\,\overset{II}{R}^2Nb^2O^7)\end{cases}$$

Diese Pyrochlorart krystallisirt in Rhombendodekaëdern.

Mit dem Pyrochlor aus *Kaiserstuhl* (Koppit) stellt RAMMELSBERG den Mikrolith aus *Amelia Co* (Virginia) zusammen, dessen Zusammensetzung von DUNNINGTON (54) untersucht und unter die folgende Formel gebracht wurde:

$$3\,Ca_2Ta_2O_7 + Nb\,OFl_3 \text{ und von RAMMELSBERG } \begin{Bmatrix}\overset{II}{4\,RFl_2} \\ \overset{I}{RFl}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\overset{II}{2\,R\,TaNb_2\,O_6} \\ \overset{II}{R_2\,TaNb_2\,O_7}\end{Bmatrix}$$

Zum Pyrochlor dagegen stellt RAMMELSBERG nicht den Pyrochlor, welcher 1877 unter dem Namen *Hatchettolith* von I. L. SMITH (46) und O. D. ALLEN (47) beschrieben wurde und welcher nach diesen Verfassern ein in pyrochlorähnlichen Oktaëdern kristallisirendes Tantaloniobat hauptsächlich von Calcium und Uran mit einem ziemlich grossen Gehalt an Wasser und kleinen Mengen Titan, Wolfram, Zinn, Blei, Yttrium, Eisen, Magnesium, Kalium und Natrium ist. Nach ALLEN ist Hatchettolith nach folgender Formel zusammengesetzt:

$$R_2(Nb\,Ta)O_7 + 2\,R(Nb,\,Ta)_2\,O_6 + 4\,H_2O,$$

welche jedoch wahrscheinlich nur eine veränderte Form der ursprünglich wasserfreien Substanz repräsentirt.

Im J. 1893 beschrieb ich ein Pyrochlormineral aus dem Nephelinsyenitgebiet der Insel *Alnö* bei *Sundsvall,* Schweden (74). Das Mineral, welches in krystallinischem Kalkstein vorkommt, welcher geologisch und petrographisch in enger Verbindung mit meist kalkspathführendem Nephelinsyenit steht (vergl. HÖGBOM (79)), besteht aus 1—20 mm. grossen Oktaëdern von zwei Varietäten: teils rötlich gelb, titansäurefrei, infolgedessen von RAMMELSBERG 1895 zum Koppit (80) gestellt, teils dunkelbraun, zonstruirt durch vielfältige Abwechselungen von brauner und gelber, den kleinen Krystallen angehörender Substanz. Diese dunkel gefärbten Krystalle enthalten einige Procent Titansäure.

Beide Varietäten kamen in demselben Kalkstein mit einander gemischt vor und zwar auf eine solche Weise, dass sie gleichzeitige Bildungen sein müssen, die kleinen gelben Krystalle gleichzeitig mit der äussersten gelben Zone der grösseren Krystalle gebildet.

Auf Grund der zwei ausgeführten Analysen stellte ich die folgenden Formeln auf

$$6\,(2\,RO.\,Nb_2O_5) + RFl_6\,Zr \text{ für den gelben Pyrochlor und}$$
$$12\,(2\,RO.\,Nb_2O_5) + 3\,R(Ti,\,Zr)OFl_4 \text{ für den dunkelbraunen.}$$

Neuerdings habe ich eine Analyse von der von HÖGBOM in einem relativ mineralienarmen und etwas mehr grobkrystallinischen, gangförmigen Kalkstein der Insel *Alnö* zuerst entdeckten Pyrochlorvarietät ausgeführt.

Das Resultat dieser Analyse und meine früheren Versuche einer Deutung werde ich nach der Erörterung der synthetischen Arbeiten besprechen. Schon hier muss indessen hervorgehoben werden, dass mir die synthetischen Arbeiten gezeigt haben, dass das Fluor wahrscheinlich mit dem Niob zusammengehört, und dass man nicht annehmen darf, dass so fluorreiche Verbindungen wie Na_2TiFl_6 in das Pyrochlormolekül eingehen.

Analytische Verhältnisse.

Die chemische Natur der im Pyrochlor enthaltenen Stoffe hat der Ermittelung der Zusammensetzung und der Konstitution des Minerals die grössten Hindernisse in den Weg gelegt. Diese Schwierigkeiten betreffen besonders die Trennung der Tantal-, Niob- und Titansäuren und die Zirkonerde. Je mehr dieser Stoffe sich in namhaften Quantitäten zusammenfindet, je zweifelhafter muss das Analyseresultat werden. Geringer dürften die Fehler sein, die die übrigen Stoffe betreffen. Die seltenen Erdarten, besonders Cerium mit Didym und Lanthan, kommen gewöhnlich in kleinen Mengen vor, und ihre verhältnismässig hohen Atomgewichte vermindern auch den Einfluss der Analysenfehler.

Die grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Pyrochlore kann jedoch der Unzuverlässigkeit der Analysen nicht gänzlich zugeschrieben werden, sondern muss auf einen Reichtum an Isomorphieverhältnissen der im Pyrochlor enthaltenen chemischen Verbindungen hindeuten.

Synthetische Darstellung

der Perowskit- und Pyrochlormineralien und der ihnen nahe verwandten Salze der Tantal-, Niob- und Titansäuren.

> "Ces corps, qui forment des composés si peu nets et avec tant de difficulté dans les opérations de la voie humide, donneront peut-être à de hautes températures des combinaisons douées d'une grande stabilité."
>
> EBELMEN 1851.

Ältere Versuche. Die Perowskit-Pyrochlormineralien sind auch Gegenstand mineralsynthetischer Studien gewesen. Schon 1851 stellte EBELMEN (18) den *Perowskit* dar durch Einwirkung von Kalk bei höherer Temperatur auf eine Schmelze von Kiesel- und Titansäure nebst Alkali, und auch *Pyrochlorartige* Produkte, dadurch dass er anstatt der Titansäure Tantalit löste.

HAUTEFEUILLE stellte 1865 (30) Perowskit her, in völliger Übereinstimmung mit dem natürlichen Mineral krystallisirt, dadurch dass er bei starker Rotglut eine Schmelze von Chlorcalcium, Kiesel und Titansäure einige Stunden erhitzte, während er mit Feuchtigkeit gesättigtes Kohlensäuregas oder Luft über die Oberfläche der Schmelze hinstreichen liess.

HAUTEFEUILLE stellte auch hexagonale Krystalle dar von $MgTiO_3$, dem natürlichen Mineral *Geikielith* vielleicht entsprechend, und ausserdem isotrope Oktaëder von Mg_2TiO_4.

JOLY (45), welcher durch Schmelzungsversuche eine grosse Menge auch in mineralogischen Hinsichten interressante Salze von Niob- und Tantalsäure darstellte, hat es auch versucht Pyrochlor zu gewinnen, welchen er als eine Kombination von Calciumniobat und Fluorcalcium ansah. Er hielt mehrere Stunden hindurch Niobsäure in schmelzendem Fluorcalcium bei hoher Temperatur gelöst und erhielt dabei nebst anderen Produkten auch oktaëdrische, gelbliche Krystalle, die sich nur schwer aus der Flussspathschmelze isoliren liessen und die er deshalb nicht analysirte, aber für *Pyrochlor* hielt.

BOURGEOIS (60) stellte auf verschiedene Weisen Perowskitähnliche Produkte dar: 1) Er hielt eine basische Silikatschmelze mit Kalk und Titansäure eine längere Zeit in viscosmen Zustande; 2) Durch Zusammenschmelzung von Calciumkarbonat und Titansäure mit Chlorbarium.

Während also das Problem hinsichtlich der Synthese des Perowskits auf mehreren verschiedenen Wegen unschwer gelöst schien, lassen sich die Resultate der Pyrochlorsynthesen EBELMEN's und JOLY's in Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften des natürlichen Pyrochlors nicht bringen. In Folge der Darstellungsweise kann das Produkt EBELMEN's kein Fluor enthalten, und dasjenige JOLY's kein Alkali, Stoffe, welche jedoch alle beide zum natürlichen Mineral gehören. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass jene künstlichen, pyrochlorähnlichen Substanzen dem natürlichen Pyrochlor sehr nahe stehen.

Grundlage und Zweck meiner Synthesen. Bei näherer Untersuchung einer Tabelle der bisher gemachten Pyrochloranalysen, wird es deutlich hervorgehen, dass die wesentlichsten Bestandteile Niob- oder Tantalsäure, Kalk, Natron und Fluor sind. Die seltenen Erdarten kommen in sehr wechselnden Mengen vor und können, wie im Alnö-Pyrochlor und im Mikrolith, auf sehr kleine Quantitäten herabsinken, deren Bedeutung für das Mineral noch mehr unwesentlich erscheint, wenn man die hohen Atomgewichte dieser Stoffe mit in Betracht zieht. Es schien mir deshalb wahrscheinlich, dass, falls eine reine Pyrochlorsubstanz sich in hinlänglichen Mengen herstellen liesse, die chemische Konstitution des Minerals sich dann auch näher ermitteln lassen würde.

Im Fortgang der Arbeit lernte ich noch einige andere Substanzen kennen, besonders Niobate, deren krystallographische Eigenschaften sie zu den Perowskit- und Pyrochlormineralien führen, obschon dieselben in der Natur in reiner Form nicht vorkommen. Sie sind insgemein reguläre Sub-

stanzen mit anomaler Doppelbrechung oder durch polysynthetische Zwillingsbildung mimetische Komplexe. Das Studium dieser Erscheinungen führte auf die Metallsäuren selbst zurück, deren krystallographische Eigenschaften, wie früher von mehreren Verfassern angedeutet, zu denen der Salze in enger Beziehung stehen. So ist Tapiolit mit Rutil isomorph und Tantalit nach RAMMELSBERG (39) mit Tantalsäure isomorph. Die Niobsäure krystallisirt nach KNOP (65) in doppelbrechenden Würfeln.

Die Möglichkeiten einer Isomorphie zwischen verschiedenen Axenrichtungen in den natürlichen krystallisirten Niobaten und Tantalaten gemäss der Theorie MALLARD's sind, zufolge ihrer Axenverhältnisse, sehr gross.

Das Material. Die für die Synthesen der Perowskit- und Pyrochlormineralien nöthigen Metallsäuren habe ich von verschiedenen Seiten bekommen. Ein paar kleine Quantitäten Niobsäure, welche bei den ersten Versuchen zur Verwendung kamen, erhielt ich bei der Analyse des Alnö-Pyrochlors. Ein paar Gramm reiner Niob- und Tantalsäure wurden mir wohlwollend vom Herrn Prof. PETTERSSON an der Hochschule zu Stockholm gegeben. Aus Columbit von *Rygge Moss,* (Norwegen) welcher mir von dem Mineralogischen Institut dieser Hochschule in freigebiger Weise geschenkt wurde, gewann ich etwa 70 Gramm Niobsäure, die ich jedoch nicht ganz von Eisen und Mangan befrefrein konnte.

Ungefähr 70 Gramm vollkommen reiner Niobsäure, teils aus Euxenit, teils aus Norwegischen Colombit dargestellt; sowie auch etwa 20 Gramm reiner Tantalsäure, aus dem Rest der Metallsäuren nach Aufbewahrung der Erdarten aus Euxenit, Samarskit, Hjelmit, Fergusonit nebst anderen Niob- und Tantalmineralien dargestellt, hat mit Herr Ph. Candidat AKSEL LARSSON freigebig gespendet. Die Reinheit dieser Präparate geht auch aus den specifischen Gewichten der krystallisirten Metallsäure hervor.

Das Titansäurematerial habe ich zum Teil selbst aus Rutil gewonnen, teils vom Herrn Professor CLEVE geschenkt erhalten. Herr Professor CLEVE hat mich auch mit chemisch reinen Präparaten von Ceroxyd, Thonerde, Zirkonerde und Uran versehen.

Sythetische Methoden.

Alle meine synthetischen Versuche sind mit Schmelzen bei hoher Temperatur ausgeführt. Dabei habe ich teils Heizung mit dem gewöhnlichen Brenner BUNSEN's oder HUGERSHOFF's verwendet, wobei, um eine möglichst gleichmässige Temperatur zu erzielen, der Tiegel und die Flamme mit Ziegelcylindern umgeben worden sind. In der Regel sind aber höhere Temperaturen nötig gewesen, und dabei hat mir der Gebläseofen des LECLERC-FOURQUIGNON unschätzbare Dienste geleistet. Von diesem heutzutage bei Mineralsynthesen so sehr verwendeten, bequemen und effektiven Apparat habe ich ein etwas grösseres Muster als das gewöhnliche benutzt und zwar so gross, dass Platinagefässe von etwa 6 cm. im Durchschnitt im inneren Cylinder Platz fanden. Bei einem gewöhnlichen Gas- und Gebläsedruck giebt dieser grössere Ofen wahrscheinlich eine etwas niedrigere Temperatur als der gewöhn-

liche kleinere ab. Ich habe kein Mittel gehabt ein genaueres Mass der Maximaltemperatur zu gewinnen, Silikate[1] aber sind in diesem Ofen leicht geschmolzen und bei den Schmelzen die ich unter Händen gehabt habe, hat es sich herausgestellt, dass er in den meisten Fällen eine vollständige Schmelzung hat bewirken können.

Die Abkühlungsverhältnisse habe ich zwischen den Extremen variirt: schnelle Abkühlung durch Abhebung des Ofendeckels nach Absperrung von Gas und Gebläse, und langsame Abkühlung während 2—3 Stunden unter allmähliger Abnahme der nachlassenden Gebläseflammen. Ich werde dieses bei jedem besonderen Versuche näher erörtern.

Einige der Schmelzverzuche sind in der Porzellanfabrik *Rörstrand* ausgeführt worden. Laut Mittheilungen des Herrn Dr. J. A. NORBLAD ist die Temperatur bei diesen Erheizungen 1400°—1500° C. gewesen, und die Abkühlung von der Maximaltemperatur bis auf die Temperatur der Umgebung hat etwa 3 Tage erfordert, wovon mehrere Stunden für die Abkühluug von 1500° zu 600° oder einer dunklen Rotglut sicher in Anspruch genommen worden sind.

In dem LECLERC-FOURQUIGNON-Ofen ist für die entsprechende Abkühlung nur eine Zeit von 10 Minuten erforderlich.

Analytische Methoden.

Für die *mechanische Trennung* der durch die Synthese erhaltenen Substanzen ist meistens Talliumsilbernitrat verwendet worden. Eine Vervollständigung dieser Scheidungen mittels Auslese unter der Lupe erwies sich jedoch als nötig, da das specifische Gewicht bei Krystallen derselben Art oft bedeutend wechselt.

Die specifischen Gewichte sind durch Wägungen in Benzol bestimmt, und dieselbe Benzollösung bei allen folgenden Bestimmungen gebraucht worden. Das specifische Gewicht dieser Lösung hatte Herr Licentiat R. MAUZELIUS für jeden Temperaturgrad zwischen 10° und 20° C. untersucht. Die Temperaturablesungen bei meinen Versuchen sind nur mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ Grad gemacht worden, was einen Fehler von etwa 5 Einheiten im dritten Decimal ermöglicht. Drei Decimale sind daher im Resultat jeder Bestimmung mit aufgenommen.

Für die chemische Analyse sind die Substanzen mit Kalium-, Ammoniumbisulphat oder Schwefelsäure zersetzt worden.

Gewöhnlich gelingen Zersetzungen mit Ammoniumbisulphat vollständig, wenn das Analysematerial sehr fein pulverisirt ist. Die Ausscheidung der Niobsäure wurde auf die gewöhnliche Weise durch Kochen der ersten Sulphatlösung ausgeführt. Die Reinheit der gewaschenen und gewogenen Säure ist immer durch Überführung derselben in im Wasser löslichen Alkalisalz kontrolirt.

Auf gleiche Weise geschah die neue Analyse des Alnö-Pyroch-

[1] Nephelinsyenit aus der Insel Alnö.

lors, und die Titansäure wurde kolorimetrisch mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt, nachdem die Metallsäuren zusammen in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden waren. Die Zirkonerde wurde mit Weinsäure und Ammoniumsulphuret von dem Eisen getrennt, und kleine Mengen dieselbe verunreinigende Titansäure mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt.

Versuche, bei der Analyse des Pyrochlors die von KNOP (44) empfohlene Chlorierungsmethode zu verwenden, mussten wegen der grossen Schwierigkeiten, die sich ihnen entgegenstellten, verlassen werden. Oxydchlorid von Niobsäure bildete sich immer in einer gewissen Menge, und Chlorid wurde von dem Kohlenstoffpulver absorbirt, trotz aller Sorgfalt, die dem Entfernen der Feuchtigkeit gewidmet wurde. Das Separiren des Niob- und Titanchlorids war schwer zu bewerkstelligen. Bei Gegenwart des Fluors in der Substanz wird noch das Porzellanschiff angegriffen.

Die Fluorbestimmungen sind nach der Methode von FRESENIUS ausgeführt worden: Abwägung des Siliciumfluorids nach Zersetzung mit Schwefelsäure und fein pulverisirtem Quarz.

Bei Berechnung der Analysenresultate sind folgende aus den Tabellen von LOTHAR MEYER und SEYBERT entnommene Atomgewichte angewandt worden: Ca = 39.91, Ce = 141.2, Di = 145.0, Fe = 55.88, Er = 166.0, Fl = 19.06, K = 39.03, Mg = 23.94, Mn = 54.8, Na = 22.995, Nb = 93.7, O = 15.96, Ta = 182, Th = 231.96, Ti = 50.25, U = 239.8, H = 1, Y = 89.6, Zr = 90.4.

Verlauf der Untersuchungen. Meine ersten synthetischen Versuche galten die Darstellung des Kalkpyrochlors und wurden mit Chlorcalciumschmelzen bei Gegenwart der Niobsäure und des Fluornatriums ausgeführt.

Dabei erhielt ich mikroskopische, pyrochlorähnliche Krystalle, aber auch Nadeln von Niobsäure und Niobat nebst doppelbrechenden Würfeln und Oktaëdern. Ich richtete alsdann meine Aufmerksamkeit auf dieses mimetische Calciumniobat, welches mit wechselndem Eisengehalt hergestellt wurde. Ein Calciumtantalat von entsprechender Beschaffenheit wurde gewonnen und analysirt.

Ungeachtet einer Menge Versuche konnten nur unbedeutende Quantitäten aus diesen Produkten dargestellt werden. Versuche mit anderen Schmelzen, wie Chlornatrium, Fluornatrium, Sulphaten und Karbonaten erfolgten. Lösungen von Calciumkarbonat in geschmolzenen Alkalikarbonaten erwiesen sich als verwendbar um mimetische, obschon etwas alkalihaltige Kalkniobate zu erhalten und für die Darstellung des Perowskits sehr günstig. Bei all diesen Versuchen kam in der Regel Rotglut zwischen hell und dunkel, d. h. eine Temperatur von etwa 700°—900° C. zur Verwendung. Nach vielen verschiedenen, insgemein mit unbefriedigenden Resultaten während eines Jahres fortgesetzten Versuchen fand ich zuletzt eine einfache Methode, die von allen versuchten einfachste, die nicht nur das erwünschte Resultat, sondern auch besonders prachtvoll kristallisirte Pyrohlor- und Perowskitprodukte ergab. Diese Methode bestand darin, dass die

reinen Oxyde mit möglichst wenig Flussmittel bei möglichst hoher Temperatur (ungef. 1500° C.) zusammengeschmolzen wurden. Flussmittel war in allen Fällen Fluornatrium, dessen Ansehen als ein trefflicher »*agent minéralisateur*» sich hier noch bewährte. Mit dieser Methode habe ich Synthesen von *Kalkpyrochlor, Kalkeisenpyrochlor, Kalkcerpyrochlor (Koppit), Uranpyrochlor (Hatchettolith), Kalknatrondysanalyt, Kalkeisennatrondysanalyt. Kalkcernatrondysanalyt, Zirkoniumdysanalyt. Mikrolith, Kalknatrontantalsäuredysanalyt* und noch anderen gemacht. Auf gleichem Wege habe ich ausserdem einige mit der Mineraliengruppe zusammengehörige, unlösliche Alkalisalze von Titan- und Niobsäure dargestellt.

Krystallisationsversuche bei hohen Temperaturen mittelst Niob- und Tantalsäure sind in der Absicht unternomnen worden, schon früher veröffentlichte Berichte über die Krystallformen dieser Substanzen zu kontrolliren. Als Flussmittel dabei verwendete ich teils Borsäure, teils Kalium-, teils Natriumbisulphat.

Einige Salze der Niobsäure, welche von JOLY, A. LARSSON u. A. dargestellt worden sind und durch ihre krystallographischen Eigenschaften und ihr Vorkommen als Komponenten im Pyrochlormineral ihre Verwandtschaft mit jenen bezeugen, sind auch mit in die Untersuchungen gezogen worden.

In Folgenden werde ich vorerst die Krystallisationsversuche mit den Metallsäuren behandeln, dann die einfachen Salze und zuletzt die synthetisirten Mineralien beschreiben.

Krystallisirte Tantalsäure.

40 Gramm Borsäure und 3 Gramm Tantalsäure wurden in einer Platinschale im Gebläseofen zusammengeschmolzen. Da aber nach mehrstündigem Gebläse keine deutlichen Krystallisationen erhalten werden konnten, wurde die Schmelze nach *Rörstrand* versandt, wo sie mehrere Tage hindurch im Porzellanofen erhitzt wurde. Nach Lösung der Borsäure mit Wasser, war die Tantalsäure in mikroskopisch kleine Krystalle mehrerer verschiedenen Arten umgewandelt:

Fig. 14.
Krystalle von Tantalsäure
AGNES CLEVE gez.

1, 3, 4) 0,02—0,05 mm. grosse Krystalle von sechsseitiger, kurzer, prismatischer oder kubischer Form und mit kleinen kreuzformig angeordneten, blasenähnlichen Hohlräumen. Starke Doppelbrechung, Polalarisationsfarben 4er—5er Ordnung.

Die Auslöschung verläuft einheitlich, parallel der prismatischen Zone, die auch die Richtung der kleineren optischen Elasticität ist.

2) Regelmässig sechsseitige, isotrope oder schwach doppelbrechende Tafeln, etwas grösser als die obigen. Selten.

5) An Grösse und Form von den obengenannten kleinen Krystallen sehr verschieden sind die rhombischen Tafeln, welche in der Krystallmasse in namhafter Anzahl vorkamen. Diese sind in der längsten Richtung etwa 0,1 mm., und der spitze Winkel des Rhombus misst im Durchschnitt 66° (gemessen unter dem Mikroskop 62°—71°). Sie sind zum Teil skelettartig entwickelt, da Hohlräume länglicher Form und wechselnder Grösse, oft blasenähnliche Körper enthaltend, zwischen den Diagonalen und Kanten des Rhombus eingeschlossen sind. Die Doppelbrechung ist stark. Die Dicke der Tafeln nur an 0,005 mm., und die Polarisationsfarben sind 1er und 2er Ordnung.

Die lange Diagonale ist auch die Richtung der geringeren optischen Elasticität, und eine spitze Bisektrise tritt normal gegen die Fläche der Tafeln aus, wobei die Axenebene parallel mit der kurzen Diagonale ist. Mithin eine *positive* Doppelbrechung.

6) Zwillingsbildungen, dadurch entstanden, dass drei der beschriebenen rhombischen Tafeln nach Linien zusammengesetzt sind, welche fast normal gegen die rhombische Abgrenzung gehen. Sie bestehen aus triangulären, gleichseitigen Tafeln, deren Seiten jedoch schwach gebogen sind (was darauf beruht, dass die Winkel grösser als 60° sind), und die aus drei Feldern zusammengesetzt sind, deren Auslöschung, mit den optischen Verhältnissen der einzelnen Individuen übereinstimmend, mit der Teilungslinie der Winkel parallel ist und auch die Elasticitätsrichtung $\mathfrak{b}$ darstellt. *Krystallsystem* rhombisch. Das *specif. Gewicht* der Krystallmasse wurde durch Wägung in Benzol bestimmt, wobei 0,7456 Gramm an Gewicht 0,0844 Gramm verloren. Das specif. Gewicht des verwendeten Benzols bei der Temperatur des Versuches, 17° C., betrug 0,8804, wodurch man mithin für die Krystalle ein specif. Gewicht von *7,7775* erhält.

Das specif. Gewicht der Tantalsäure ist schon eher mehrmals bestimmt worden und man hat dafür sehr wechselnde Zahlen, von 7,028—8,257, erhalten (42).

Nach H. ROSE (16) hat die amorphe Säure (von Tanlalit aus *Tammela*) bei mässiger Erhitzung das specif. Gewicht *7,109—7,274*. Die Zahl steigt bei stärkerer Erhitzung, wobei die Säure krystallinisch wird, bis *7,529*, *7,536* und *7,994*. Nach heftiger und langwieriger Erhitzung im Porzellanofen, bei noch höherer Temperatur, wird sie wieder amorph und leichter, specif. Gewicht *7,652*. Nach Auflösung in Kaliumbisulphat, Fällung und erneutem Glühen im Porzellanofen wurde sie wieder vollständig krystallinisch mit dem specif. Gewicht *8,257*.

Grössere Krystalle von Tantalsäure stellten A. E. NORDENSKIÖLD und J. J. CHYDENIUS 1860 (25) durch Zusammenschmelzung bei Porzellanofenhitze von Tantalsäure, aus Hjelmit gewonnen, mit Phosphorsalz dar.

Diese Krystalle, welche gemessen werden konnten, zeigten eine rhombische Form mit dem Axenverhältniss

$$a : b : c = 1 : 0.8288 : 0.8239.$$

Die Säure war in Folge ihres Ursprungs gewiss niobhaltig und in Folge des Glühens mit Natriumphosphat wahrscheinlich auch natriumhaltig.

Krystallisirte Niobsäure.

Erhitzung mit Borax, welche Methode zur Darstellung krystallisirter Niobsäure KNOP versuchte (65), führt wahrscheinlich dazu, dass man Natriumniobat, oder von diesem Salz verunreinigte Niobsäure anstatt einer reinen, erhält. Die Resultate KNOP's geben zu dieser Vermuthung Veranlassung. Er erhielt nämlich durch Erhitzung der Niobsäure (von Pyrochlor aus *Kaiserstuhl*) im Ofen PERROT's anscheinend reguläre Krystalle, die jedoch doppelbrechend waren und nur 84—89 % Niobsäure enthielten. Der Rest rührt nach KNOP von mechanischen Einschlüssen des Flussmittels her. Nach demselben Verfasser bildeten sich indessen mit Borsäure gleichartige Krystalle, welche 99 % Niobsäure enthielten, und daraus folgert er, dass die Niobsäure in doppelbrechenden Krystallen von regulärem Habitus krystallisire. Wie weiterhin gezeigt werden wird, krystallisirt das Salz $Na_2O . Nb_2O_5$ eben auf diese Weise.

Auch A. E. NORDENSKIÖLD schmelzte Niobsäure von *Niobit* aus
(27) *Middletown* mit Borax und erhielt platte, rechtwinklige Tafeln, welche in polarisirtem Licht sich »nicht dem quadratischen System angehörig» zeigten. Wahrscheinlich waren sie auch natriumhaltig.

Trotz mehrerer Versuche mit Borsäure, teils in LECLERC-FOURQUIGNON's Ofen, teils in den Porzellanöfen *Rörstrands* ausgeführt, ist es mir nur gelungen, solche Krystalle, wie sie auch EBELMEN (1851) (18) auf dieselbe Weise erhielt, zu gewinnen, nämlich grüne, platte und lappige Prismen ohne deutliche Krystallabgrenzung (Tafel 2, Fig. 3). Bei Erhitzung in der Luft ging die grüne Farbe der Prismen in eine lichtgelbe über. Diese Niobsäure war von vornherein ein wenig eisenhaltig. Gleichartige, aber farbenlose Nadeln erhielt ich dadurch, dass ich die Niobsäure in schmelzendem Kalium- oder Natriumbisulphat löste und durch vorsichtige Erhitzung die Schwefelsäure allmählig entfernte.

Die auf diesen beiden Wegen dargestellten Niobsäurenadeln waren höchstens 2 mm. lang und $^1/_2$ mm. breit und gaben unter dem Polarisationsmikroskop eine schwache, zweiaxige Doppelbrechung, graue und graublaue Polarisationsfarben 1er Ordnung. Die Auslöschung ist mit der Längsrichtung parallel, die bei den farblosen, im Bisulphat dargestellten, auch die Richtung der kleineren optischen Elasticität ist, bei den eisenhaltigen grünen dagegen die grössere optische Elasticitätsrichtung repräsentirt. Ein zweiter Unterschied dieser auf eine verschiedene Weise dargestellten Krystalle der Niobsäure besteht darin, dass die farblosen ausnahmsweise mit gleich-

artigen Dimensionen lebhaftere Polarisationsfarben gaben und bisweilen Lamellirung mit Aggregatpolarisation und ziemlich starker Doppelbrechung zeigten. Hieraus scheint gefolgert werden zu können, dass diese farbenlosen Krystalle durch die Darstellungsweise von Alkaliniobat verunreinigt worden sind. In den in Borsäure dargestellten Krystallen ist die Ebene der optischen Axen mit der Längsrichtung der Krystalle parallel, und eine spitze Bisektrise geht senkrecht gegen die grossen Flächen der platten Nadeln. Die Doppelbrechung folglich *positiv*.

Die krystallisirte Niobsäure ist mithin wahrscheinlich rhombisch.

Das specif. Gewicht dieser farblosen Krystalle wurde in Benzol bestimmt; 0,5431 gr. gaben bei 19° C. einen Verlust an Gewicht von 0,1044 gr.

Das specif. Gewicht des Benzols = 0,8782, das specif. Gewicht folglich *4.568*.

Krystallinische Niobsäure hat nach H. ROSE (26) ein spec. Gewicht, welches je nach der Darstellungsweise oder dem Grad der Erhitzung zwischen *4.601* und *4.822* swankt. Bei starker Hitze schmilzt die Säure und erstarrt in krystallinische, strahlige oder stängelige Massen mit einem specif. Gewicht von *4.589*.

Alkalisalze von Tantal-, Niob- und Titansäure.

Da Alkalien, besonders Natron, ein in fast allen Perowskit- und Pyrochlormineralien stets vorfindlicher Bestandteil ist, war es schon *a priori* wahrscheinlich, dass die einfachen Alkalisalze von Tantal-, Niob- und Titansäure krystallographische Verwandtschaftsmerkmale mit der Mineraliengruppe an den Tag legen würden. Eine namhafte Menge solcher Salze sind schon längst bekannt gewesen. Es sind jedoch die meisten wasserhaltig und leicht zersetzt. Sie sind in der Regel nach Einwirkung beim Glühen von kaustischem Alkali oder Alkalikarbonat auf die Säuren und die Behandlung der Schmelzen mit Wasser aus diesen Lösungen durch Krystallisation gebildet, und ihre Zusammensetzung lässt sich nur ausnahmsweise durch eine einfache Formel ausdrücken. Als wasserhaltige Salze und leicht zerteilt, unterscheiden sie sich folglich entschieden von den Substanzen der Perowskit- und Pyrochlorgruppe. Es sind dagegen einige andere Alkalisalze von grosser Beständigkeit bekannt. Von Tantalsäure erhielt H. ROSE durch Glühen des Salzes $4\,K_2O\,.\,3\,Ta_2O_5 + 16\,H_2O$ ein unlösliches Salz von der Zusammensetzung $K_2O\,.\,Ta_2O_5$ und MARIGNAC das Salz $Na_2O\,.\,Ta_2O_5$, und HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE und DAMOUR stellten durch Erhitzung auf eine hohe Temperatur aus einer Mischung von Kaliumsulphat und Tantalsäure ein unlösliches Salz von der Zusammensetzung $3K_2O.4\,Ta_2O_5$ dar.

JOLY beschreibt (45) ein interessantes Salz von der Zusammensetzung

$$KO\,Nb\,O_2,$$

welches er dadurch, dass er zu einer weissglühenden und flüssigen Lösung von Niobsäure in Fluorcalcium eine mit der Niobsäure äquivalente Menge

Kaliumkarbonat hinzusetzte. Er behandelte dann mehrere Tage hindurch die schwerlösliche Schmelze mit kochender, verdünnter Schwefelsäure, und der Flussspath löste sich allmählig, ohne dass das Niobat angegriffen wurde. Dies war in schönen, rechtangulären, strohfarbigen Tafeln krystallisirt. Die Farbe war von einem kleinen Gehalt an Eisen bedingt.

Wie DEVILLE und DAMOUR $3K_2O.4Ta_2O_5$ darstellten, so gelang es JOLY $3K_2O.Nb_2O_5$ in perlmutterglänzenden kleinen Lamellen krystallisirend zu gewinnen.

Leider ist uns nichts über die optischen Eigenschaften dieser Salze bekannt.

$Na_2O.Nb_2O_2$ (Tafel 1 Fig. 3). Ich habe das Salz $Na_2O.Nb_2O_5$ durch Zusammenschmelzen im Gebläseofen von Natriumkarbonat und reiner Niobsäure im Molekularverhältniss in Beimischung von Fluornatrium als Flussmittel dargestellt. Dabei verwendete ich eine Mischung von 1,94 gr. Natriumkarbonat, 4,94 gr. Niobsäure und 1,65 gr. Fluornatrium, welche im *L. F.*-ofen der stärksten Hitze ausgesetzt wurde. Bei der höchsten Temperatur war die Masse beinahe vollständig geschmolzen. Die Mischung blieb bis zur Abkühlung im Ofen ohne weitere Behandlung stehen, nachdem Gas und Gebläse gleichzeitig abgesperrt waren. Diese Methode für die Abkühlung ist bei den Synthesen meistens zur Anwendung gekommen. Die grosse Krystallisationsfähigkeit der betreffenden Substanzen nach dem Schmelzen machte die Methode sowohl praktisch als für die Gleichförmigkeit der Versuche vorteilhaft.

Das Resultat wurde hier eine vollständig krystallinische Schmelze, fast ausschliesslich aus gut entwickelten, stark lichtbrechenden, weissen Würfeln bestehend, mit einer quantitativ untergeordneten Zwischenmasse von Fluornatrium.

Die grössten Würfel massen 3 mm. in der Kantenlänge. Sie werden weder in Wasser noch in Säuren angegriffen. Bei Behandlung der Schmelze mit Wasser löste sich die Zwischenmasse aus, welche auch kleine Mengen Niobsäure enthielt, wonach die Krystallmasse eine vollkommen reine wurde. Die kleinen Würfel sind gut entwickelt und geben, am Goniometer gemessen, Werthe, welche 90° sehr nahe kommen. Eine Zone ergab 89° 47′, 90° 5′, 89° 55′, 90° 11′. Die grösseren Krystalle geben Werthe von z. B. 91° 26′, 89° 48′, 89° 21′, 89° 25′. Es kommen bisweilen an den Hexaëderecken Abstumpfungen vor wie die eines Dyakisdodekaëders. Die Flächen sind mit den Kanten des Würfels parallel gestreift und zeigen eine Andeutung hexaëdrischer Spaltbarkeit. Oft findet sich eine vierseitige Vertiefung in der Mitte der quadratischen Tafel, und die Kanten dieser Vertiefung sind entweder parallel mit dem quadratischen Umkreis oder mit dessen Diagonalen. In jenem Falle sind die Ecken der Vertiefungen zugespitzt in den Richtungen der Diagonalen, wodurch eine Teilung der Würfelfläche in vier Felder nach den Diagonalen entsteht. Bei gekr. Nicols zeigen sie sich stark doppelbrechend. Ein Dünnschliff gewöhnlicher Dicke (nicht mehr als 0,02 mm.) giebt die Polarisationsfarben des Kalkspaths. Sie sind lamellarpolarisirend,

und die Lamellirung ist äusserst feingeteilt. Dies nebst der verschiedenen optischen Orientirung macht, dass die Schnitte bei gekr. Nicols nimmer ganz dunkel erscheinen. Einige haben in allen Lagen dieselbe Lichtintensität. Bei der Minderzahl ist dagegen die Auslöschung einigermassen vollständig und verläuft dann fast parallel mit den Hexaëderkanten, in welchem Falle eine irreguläre optische Feldteilung nach den Diagonalen der Würfelfläche sich merklich macht, oder die Auslöschung verläuft nach den Diagonalen. Im letzten Falle bemerkt man eine feine Lamellirung, den Hexaëderkanten parallel geordnet, wo zwei naheliegende Individuen die grössere optische Elasticität parallel mit je ihrer Diagonale der Würfelfläche haben.

Im ersten Fall, wo die Feldteilung nach den Diagonalen deutlich ist, ist auch die Auslöschung mehr einheitlich, und die *kleinere* optische Elasticität parallel mit den Kanten des Würfels.

In Folge der lebhaften Lamellirung konnten in konvergent polarisirtem Licht keine Interferenzbilder beobachtet werden.

Einmal erschien jedoch ein Balken parallel mit der Kante der Würfelfläche in einem mehr als gewöhnlich dünnen Schnitte. Alle Würfelflächen sind ähnlich, und keine isotropen oder schwach doppelbrechenden Stellen waren bemerklich.

Das specif. Gewicht wurde in Benzol bestimmt, wobei 0,4019 gr. des feinsten Kristallpulvers einen Gewichtsverlust von 0,0784 gr. gaben. Das specif. Gewicht des Benzols bei 17° C. betrug 0,8404, *das specif. Gewicht* folglich *4.512*.

Ebenso ergaben 1.4089 gr. eines gröberen Materials den Gewichtsverlust 0.2017 bei 18°, was ein *specif. Gewicht* von *4.559* ergiebt.

Für die Analyse wurde das pulverisirte Salz mit saurem Ammoniumsulphat erhitzt, welches aber nur unvollständig zersetztend einwirkte. Die gewonnene Niobsäure gab nämlich nach Auflösung in Fluorwasserstoffsäure einen Rückstand von unzersetztem Material. Kaliumbisulphat löste diesen Rückstand vollkommen.

0.6864 gr. Natriumniobat gaben 0.5534 gr. Niobsäure, was 80.62 % entspricht.

Das Filtrat nach Auflösung der Ammoniumsulphatschmelze und Fällung derselben mit Ammoniak enthielt 0.2312 gr. Natriumsulphat, 14.71 % Natron entsprechend.

Gefunden:			Berechnet für:
Na_2O . . . . . 14.71 %			$Na\,O\,Nb\,O_2$
	} 18.63		18.79 %
Verlust . . . . 3.92 »			
	} Summe gewogen		
Nb_2O_5. . . . . 80.62 »	} 84.54 %		81.21 »
Summe 99.25 %			Summe 100.00 %

Bei qualitativer Probe konnte während des Lösens der Substanz kein Fluor beobachtet werden.

Die Darstellung dieses Niobats war mit der verwendeten Methode ein überaus leichter Vorgang, und es scheint ausser Zweifel gestellt, dass es auf diese Weise gelingen wird, Metaniobate auch aus anderen Alkalimetallen darzustellen.

Es blieb mir aber leider keine Zeit übrig, diese gewiss sehr interessanten Synthesen zu bewerkstelligen.

$2\,Na_2O.\,Nb_2O_5$. Die Darstellung des Natriumpyroniobats wurde nach derselben Methode versucht. 4,94 gr. Nb_2O_5 + 3.88 gr. Na_2CO_3 + 1,6 gr. NaFl wurden bei höchster Temperatur zum Schmelzen gebracht, und die Schmelze wurde im *L. F.*-ofen zur Abkühlung gelassen. Resultat auch hier Würfel und hexaëdrische Wachsthumsformen, aber auch Nadeln und unbestimmte Aggregate. Diese Produkte wurden aber von dem Wasser zersetzt und waren also ganz anderer Art als das Metaniobat.

Sie wurden keiner näheren Untersuchung unterworfen.

Natriumsalze von Titansäure. $Na_2O.\,Ti\,O_2$. Eine Mischung von 4.94 gr. Titansäure, 5.94 gr. Soda und 5 gr. Fluornatrium schmilzt leicht im Gebläseofen. Nach ungestörter Abkühlung ergab sie eine undeutlich krystallinische Schmelze, welche durch Wasser zersetzt wurde.

Bei Anwendung von nur der Hälfte dieser Sodamenge erhielt ich auch eine sehr leicht schmelzbare Masse, welche nach der Abkühlung aus langen, weissen Nadeln mit sehr starker Lichtbrechungsfähigkeit bestand, die radialstrahlig in einer weissen, körnigen Zwischenmasse von Fluornatrium geordnet waren. Bei langsamer Abkühlung (verminderter Zufuhr von Gas und Gebläse) wurde das Resultat dasselbe, die Nadeln wurden aber kleiner. Die Zwischenmasse wurde mit Wasser und Salzsäure, worin die Nadeln unlöslich sind, ausgezogen. Der Rest bestand ausschliesslich aus Nadeln, die 2 bis 3 mm. lange und 0,2 mm. breite Prismen waren, von 8 Flächen begrenzt, bisweilen recht gut entwickelt und glänzend. Die Prismen sind in der Regel von einer Pinakoidfläche quer abgestumpft. Die Prismenflächen liefern aber nur ausnahmsweise gute Goniometersignale. Sie sind gewöhnlich der Streifungen der Flächen zufolge verzerrt. Die Parallelitität zwischen den gegenüberliegenden Flächen ist auch eine unvollständige. Wahrscheinlich haben sich durch das schnelle Erstarren solche Wachsthumserscheinungen, wie sie VOGT (72) betreffs der krystallisirten Substanzen der Schlacken erörtert, auch hier geltend gemacht, so dass die vorhandenen Prismaflächen durch ein ungleich schnelles Wachsthum der verschiedenen Kanten eine mehr oder weniger abweichende Lage von den wirklichen Flächen eingenommen haben und auch dadurch gestreift worden sind. Eins der Prismen ergab die folgenden Winkelwerthe:

$(\underline{100})$		
	$39° 7'$	$87° 48'$
$(10\underline{\bar{1}})$		
	$48° 41$	
$(00\underline{\bar{1}})$		
	$52° 32'$	
$(\underline{\bar{1}0\bar{1}})$		
	$78° 21'$	
$(\underline{\bar{1}00})$		
	$49° 27'$	
$(\underline{\bar{1}01})$		
	$52° 7'$	
(001)		
	$39° 45'$	
(101)		
(100)		

Folglich: $\beta = 87° 48'$ $a : c = 1.3645$

Die unterstrichenen Flächen ergaben die besten Bilder. Die Flächeneinteilung entspricht sehr nahe einem rhombischen Prisma, stimmt aber besser zu der Annahme eines monosymmetrischen Ortodomas. Wenn die Flächen auf die angeführte Weise bezeichnet werden, wird $\beta = 87° 48'$, und vom Mittelwert *52° 19'* der Winkel $52° 7'$ und $52° 32'$, erhält man $a : c = 1.3645$.

Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen die Nadeln sehr stark doppelbrechend, etwa wie die des Zirkons. Sie haben eine parallele Auslöschung, und die Längsrichtung ist immer die *grösste* optische Elasticität. Die Ebene der optischen Axen muss folglich parallel mit der Prismarichtung sein. Die Beobachtungen in konvergent polarisirtem Licht lassen sich indessen nur schwer deuten, und irgend eine Observation über die Lage der Axenebene war nicht zu gewinnen. Der Winkel der optischen Axen ist indessen gross.

Das specif. Gew. wurde teils an feinerem, teils an gröberem Material der Krystallmasse bestimmt. *0.4791* gr. feiner Nadeln ergaben in Benzol bei 18° C. einen Gewichtsverlust von 0.1201 gr. Specif. Gew. des Benzols = 0.8793. Specif. Gew. der Nadeln mithin *3.5077*.

0.296 gr. des gröberen Pulvers gaben bei 18° C. den Gewichtsverlust 0.0746 gr., das specif. Gew. des Benzols 0.8793. Das specif. Gew. der Substanz also = *3.4925*.

Nach Feinpulverisirung zersetzte sich das Titanat vollkommen in kochender koncentrirter Schwefelsäure.

		Berechnet für
0.4443 gr. gaben:		$Na_2O . 3 TiO_2$
0.3462 gr. TiO_2	80.17 % TiO_2	79.87
0.1975 gr. Na_2SO_4	19.64 » Na_2O	20.13
	99.81	100.00

Mithin ist aus der Schmelze $Na_2O + 2 TiO_2$ nicht ein Salz von derselben Zusammensetzung hervorgegangen, sondern $Na_2O . 3 TiO_2$. Zur Darstellung dieses Salzes konnte auch Rutil nach Pulverisirung verwandt

werden. Eine Mischung von 26.55 gr. Rutil, 17.16 gr. Natriumkarbonat und 10 gr. Fluornatrium schmolz beim Weissglühen sehr leicht und erzeugte beim Erstarren gleichartige, im Verhältnis zu den vorigen jedoch etwas strohgelb gefärbte Krystalle.

Eine specifische Gewichtsbestimmung dieser Krystalle in Benzol von sp. Gew. 0.8704 bei 17° C. ergab für *1.6185* gr. einen Gewichtsverlust von 0.4163, was einem specifischen Gewicht von *3.423* entspricht.

Die grosse Schmelze wurde pulverisirt und darnach mit Wasser das Fluornatrium ausgezogen, worauf die Masse von Neuem einer hohen Temperatur ausgesetzt wurde. Schon bei heller Rotglut war sie vollständig flüssig. Bei ungestörter Abkühlung krystallisirte die Schmelze vollständig holokrystallinisch in grünlich braunen, sehr tief gefärbten, breiten und grossen Nadeln. Die strohgelbe Farbe war somit, nachdem das Fluornatrium entfernt worden war, durch eine bedeutend kräftigere Färbung ersetzt worden. Unter dem Mikroskop wurde eine Masse schwarzer Ausscheidungen in Gestalt von parallelipipedischen Stücken in den Nadeln, deren Farbe übrigens dilut erschien, beobachtet. Um die Krystallisationsfähigkeit der Schmelze beim Erstarren zu prüfen, wurde sie noch einmal in den Ofen gesetzt, bis sie wieder flüssig wurde, und dann schnell herausgenommen. Während der Abkühlung vollzog sich die Krystallisation schnell, indem von den Seiten der Schale breite Nadeln nach der Mitte zu hinauswuchsen, bis sie zusammenstiessen.

Diese Krystallisation bestand aus bedeutend gröberen Individuen, Länge bis zu 15—20 mm., Breite 2—3 mm., hatte aber im Übrigen dasselbe Aussehen und dieselbe Farbe, wie die eben beschriebene.

Eine specifische Gewichtsbestimmung in Benzol von sp. Gew. 0.8804 bei 17° C. von 1.961 gr. ergab einen Gewichtsverlust von 0.0515, was einem specifischen Gewicht von *3.352* entspricht.

Die Flächen dieser Krystalle leiden an denselben Mängeln, wie die oben beschriebenen. Die Messungen der prismatischen Zone entsprechen auch einem monosymmetrischen Ortodoma, die Winkel sind jedoch andere. Es wurden mehrere Prismen gemessen, und sie ergaben ziemlich übereinstimmende Werthe.

						Durchschnitt
(001) }	45° 27′ — 45° 2′	—	45° 57′ — 45° 29′ }	80° 56′
(101) }	35° 24′ — 35° 45′	—	35° 12′ — 35° 27′ }	
(100) }	41° 17′ — 41° 42′	— 42° 48′ }	96° 45′	— 41° 56′	
(10$\bar{1}$) }	57° 44′ }	— —	53° 54′ }		— (54—58)	
(00$\bar{1}$) }			45° 34′	48° 35′ — 47° 5′ }	82° 53′
($\bar{1}$0$\bar{1}$) }	81° 28′ }	138° 21′	35° 36′	34° 59′ — 35° 48′ }	
($\bar{1}$00) }	42° 35′	42° 49′ — 44° 44′	43° 25′ — 43° 13′ }	98° 49′
($\bar{1}$01) }	56° 22′	56° 11′ — 54° 43′	55° 10′ — 55° 36′ }	
(001) }				

Hiernach wird β im Durchschnitt 81° 54′ und $a : c = 1.2411$.

Dies ohne Flussmittel dargestellte Natriumtitanat hat somit im Vergleich zu dem kurz vorher beschriebenen bedeutend schiefere Winkel in der Prismazone.

Dünnschliffe der Schmelze bieten unter dem Polarisationsmikroskop matt grüngelbe Nadeln und zwischen diesen schwarze, undurchsichtige Körner dar. Die Nadeln haben eine sehr starke Doppelbrechung. Erst die dünnsten Schnitte geben Farben. Die Auslöschung ist parallel mit der Längsrichtung, welche, wie vorher, die *grösste* optische Elasticität ist. Die Fläche der optischen Axen ist parallel mit der Längsrichtung. In Dünnschliffen, senkrecht gegen die prismatische Zone geschnitten, tritt auch eine prismatische Spaltbarkeit ganz deutlich hervor. Mit diesem parallel geht die Auslöschung. Die Doppelbrechung ist auch in diesen Schnitten eine sehr starke.

Analysen der Krystalle dieser Schmelze sind nicht ausgeführt. Die Übereinstimmung in optischer Beziehung mit den vorher beschriebenen Salzen $Na_2O . 3 TiO_2$, sowie die krystallographische Ähnlichkeit, ist so gross, dass auch die chemische Zusammensetzung eine übereinstimmende sein dürfte. Vermutlich wird Na_2O teilweise durch FeO ersetzt.

Beziehungen zwischen $Na_2O . 3 TiO_2$ und $CaTiO_3$ (Perowskit).

Die Darstellung von Natriumtitanat hatte den Zweck zu untersuchen, ob dieses als mimetisch regulär auftrete. Man konnte nämlich erwarten, dass, da $NaONbO_2$ sowie einige Niobate von zwei- und dreiwerthigen Metallen mimetisch regulär ist, es auch ein mimetisches Natriumtitanat, mit Perowskit optisch übereinstimmend, geben sollte.

Die Möglichkeit war auch vorhanden, dass man ein rhombisches oder monosymmetrisches Natriumsalz erhalten könnte, das sich in seinen Winkelwerthen den Winkeln eines regulären Krystalls näherte, also ein rhombisches oder monosymmetrisches Natriumsalz, mit den lamellären Krystallen des Perowskites isomorph. In wie weit das Salz $Na_2O . 3 TiO_2$ diese Bedingungen erfüllt, lässt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Die gemessene Zone enthält Winkel von ungefähr 55°, die dem Winkel 54° 44′ zwischen den Würfel- und Oktaëderflächen entsprechen könnten, ebenso wie der Winkel 43° 13′ — 41° 56′ sein Gegenstück in derselben regulären Zone (110), in dem Winkel zwischen Würfel und Iskositetraëder (322), der 43° 19′ ist, hat. Die Lage der optischen Axen und die Grösse ihres Winkels stimmen mit denen des rhombischen Perowskitindividuums überein, dieses ist aber in den mimetischen Krystallen häufig stengelig nach den vierzähligen Symmetrieaxen senkrecht gegen die Ebene der optischen Axen und nicht, wie bei dem Natriumtitanat, *in* derselben Ebene stengelig.

Die Verschiedenheit der chemischen Formeln zwischen diesem Natriumtitanat und dem Perowskit steht der Möglichkeit einer Isomorphie der beiden Salze nicht entgegen. Innerhalb der Gruppe der Niobate ist die Verschiedenheit der chemischen Formeln bei krystallographisch gleichartigen

Verbindungen häufig sehr gross, und der von BOURGEOIS (60) dargestellte Barium- und Strontiumperowskit, der mimetisch regulär krystallisirt, hat die Formeln

$$2\,BaO\,.\,3\,TiO_2 \quad \text{und} \quad 2\,SrO\,.\,3\,TiO_2.$$

Eine solche Zusammenstellung von Perowskit und Natriumtitanat $Na_2O\,.\,3\,TiO_2$ ruht aber doch auf allzu unsicheren Gründen, als dass man sie als festgestellt betrachten könnte. Ich habe das Gebiet bis jetzt nur ganz flüchtig rekognoscirt und hoffe, späterhin darauf zurückzukommen. In diesem Zusammenhange dürfte es indessen vielleicht von Interesse sein, das Resultat einiger Versuche, die Substanzen $CaO\,TiO_2$ und $Na_2O\,.\,3\,TiO_2$ zusammenzuschmelzen, anzuführen.

Für sich allein ist die Mischung $CaO + TiO_2$ äusserst schwer schmelzbar. Auch mit einem Zusatz von halb so viel Fluornatrium schmilzt die Mischung weder in einem Gebläseofen, noch in einem Porcellanofen. Nach SPEZIA (63) gehört auch der Perowskit zu den am schwersten schmelzbaren Mineralien. In der Schmelze $Na_2O\,.\,3\,TiO_2$ löst sich indessen bei heller Rotglut Pulver von der Zusammensetzung des Perowskits mit Leichtigkeit zu einer flüssigen Opalescentmasse, die, nach ungestörter Abkühlung, gleich dem Natriumtitanat, zu einem Filz von Kristallnadeln erstarrt.

Diese Nadeln gleichen denen des Natriumtitanats. Sie haben dieselbe optische Orientirung wie jene, scheinen aber eine grössere Lichtbrechungsfähigkeit, erhöhtes specifisches Gewicht und wahrscheinlich einen erhöhten Schmelzpunkt mit zunehmendem Gehalt an Calciumtitanat zu haben.

Die kalkhaltigen Krystalle haben ausserdem eine weniger ausgeprägte Nadelform als das Natriumtitanat.

Folgende Bestimmungen des specifischen Gewichtes sind ausgeführt worden:

1) An Nadeln, die nach der Synthese enthalten:

83.5 % $Na_2O\,.\,3\,TiO_2$
16.5 » $CaO\quad TiO_2$.

0.8545 gr. ergaben in Benzol mit einem spec. Gewicht von 0.8793 bei 18° C. einen Gewichtsverlust von 0.2153, was einem spec. Gew. *3.490* entspricht.

2) An Nadeln, nach der Synthese enthaltend:

74.5 % $Na_2O\,.\,3\,TiO_2$
25.5 » $CaO\quad TiO_2$.

0.4098 gr. ergaben in Benzol mit einem spec. Gew. von 0.8782 bei 19° C. einen Gewichtsverlust von 0.1027, einem spec. Gew. von *3.504* entsprechend.

3) An Nadeln, nach der Synthese enthaltend:

67.1 % $Na_2O . 3 TiO_2$
32.9 » $CaO . TiO_2$.

0.7587 gr. ergaben in Benzol mit einem spec. Gew. von 0.8782 bei 19° C. einen Gewichtsverlust von 0.1897 gr., einem spec. Gew. von *3.512* entsprechend.

Es liegt somit hier folgende Serie specifischer Gewichte von Mischungskrystallen aus $CaO . TiO_2$ und $Na_2O . 3 TiO_2$ vor:

1)	$Na_2O . 3 TiO_2$ (eisenhaltig)	sp. Gew.	3.352
2)	» » + 16.6 % $CaO . TiO_2$	»	3.490
3)	» » + 25.5 % »	»	3.504
4)	» » + 32.9 % »	»	3.512
5)	Perowskit *(Zermatt)* (24) 100.0 % »	»	3.974

In Ermangelung eines genügend reinen Materials konnte ich keine Schmelzen mit grösserem Gehalt von Calciumtitanat darstellen, ich hoffe indessen, auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können, um die Zusammensetzung der Mischungskrystalle und den Grad der Löslichkeit der Perowskitsubstanz analytisch zu untersuchen und somit möglicherweise die Frage zu lösen, ob der Perowskit mit dem Natriumtitanat $Na_2O . 3 TiO_2$ isomorph sei.

Nadelförmiges Natriumtitanat aus einer Perowskitschmelze. Bei Versuchen, Perowskit durch Verschmelzung von Kalk, Titansäure mit Fluornatrium künstlich nachzuahmen, erhielt ich, in einer übrigens amorphen Schmelze, rutilähnliche Nadeln, die optisch und krystallographisch mit dem beschriebenen Natriumtitanat übereinstimmten und Na und Ti enthielten.

Darstellung von Perowskit.

Die Versuche, die gemacht wurden, um durch Fluornatrium als Flussmittel Kalk und Titansäure bei hoher Temperatur zu verschmelzen, haben nicht zur Gewinnung von Perowskit geführt. In einem der Versuche hatten sich gleichwohl an der Oberfläche der übrigens ungeschmolzenen Masse einige nierenförmige, krystallinische Aggregate gebildet, die im Dünnschliffe eine an den Perowskit erinnernde lebhafte Doppelbrechung und Lamellierung zeigten.

Dagegen habe ich durch Niederschlag mit Calciumkarbonat von einer Lösung von Titansäure in glutflüssigem Natriumkarbonat hübsche mikroskopische Perowskitkrystalle erhalten.

Man führt den Versuch am besten auf die Weise aus, dass geschmolzenes Natriumkarbonat in einem Tiegel mit Calciumkarbonat gesät-

tigt wird, das in einer Quantität von ungefähr $^1/_3$ des Gewichtes der geschmolzenen Soda darin zu einer klaren, leichtflüssigen Schmelze gelöst wird. Diese wird dann mit der ebenfalls glutflüssigen Titansäureschmelze zusammengegossen. Zur Bereitung der beiden Sodaschmelzen genügt ein Erhitzen über dem Bunsenbrenner.

Bei dem Zusammenschlagen entsteht sofort eine Trübung und an dem Boden des Tiegels setzt sich ein Niederschlag ab.

Die Erhitzung wird 5—10 Minuten fortgesetzt, worauf man die Schmelze abkühlen lässt. Nach Auflösung der Soda mit Wasser bleibt ein glänzendes, braunes Pulver aus kleinen Krystallen zurück.

Unter dem Mikroskop zeigt sich das Krystallpulver aus 0.05—0.07 mm. grossen, gut ausgebildeten Würfeln, mitunter mit Abstumpfungen von Oktaëdern bestehend (Tafel I. 3).

Seltener sind oktaëdrische Krystalle mit dem Würfel als untergeordnete Fläche. Daneben kommen, jedoch sehr selten, nadel- oder stabförmig in drei gegen einander senkrechten Richtungen ausgebildete reguläre Wachstumsformen vor. Die Farbe dieser Krystalle ist sehr verschiedenartig. Die Mehrzahl ist kräftig braunfarbig, andere sind hellbraun, und daneben kommen auch mehr oder weniger farblose Krystalle in grosser Anzahl vor.

Bei gekreuzten Nicols zeigen die Krystalle eine lebhafte Doppelbrechung und eine hiermit zusammenhängende feine Gitterstructur, parallel mit den Hexaëderkanten und eine Felderteilung der Flächen der würfeligen Krystalle nach den Diagonalen. Häufig wird dann auch, wie beim Natriumniobat das Centrum der Würfelfläche von einem vierseitigen Hohl-

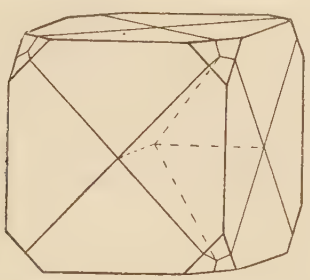


Fig. 15.
Perowskitkrystall, zwillingsartig von 12 Induvidien aufgebaut.

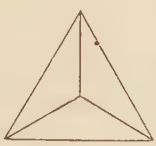


Fig. 16.
Typus I.

raum eingenommen, dessen Seiten mit den Kanten des Hexaëders parallel sind.

Auf der Oktaëderfläche geht die Felderteilung nach den Oktaëderkanten und den Bisektrisen zu den Winkeln der Oktaëderfläche, also nach Typus I, und der Krystallkomplex kann als aus 12 Krystallindividuen niedrigerer Symmetrie zwillingsartig aufgebaut aufgefasst werden.

In Uebereinstimmung mit KOKSCHAROW's, DESCLOIZEAUX' und BAUMHAUER's Vorschlag für den natürlichen Perowskit sollte hier jedes Individuum als von zwei Prismaflächen mit 90° Prismawinkel (den früheren Hexaëderflächen) samt 4 Verwachsungsflächen, (den Rhombendodekaëderebenen der regulären Form und der Grundpyramide der niedriger symmetrischen entsprechend) sowie von zwei der regulären Form angehörenden (für die Zwillingsindividuen als Domaflächen (201) aufzufassenden) Oktaëderabstumpfungen begrenzt betrachtet werden. Das Axenverhältnis wäre dann für die Zwillingsindividuen 1 : 1 : 0.70711 in Uebereinstimmung mit BAUMHAUER's Berechnung für die angenommene Zwillingsbildung bei den Mineralien Boracit (51) und Perowskit (52).

Die Auslöschung ist parallel mit den Kanten des Hexaëders, und diese Richtungen repräsentiren auch die *kleinere* optische Elasticität.

Die Polarisationsfarben sind niedrig, weiss und blaugrau von der ersten Ordnung, und die Doppelbrechung somit schwach. Hierbei ist jedoch in Betracht zu ziehen, dass die beobachtete Doppelbrechung der Resultant der Einwirkung einer grossen Menge mit verschiedener Orientirung übereinander gelagerter Krystallelemente auf das polarisirte Licht ist.

In 45° Stellung zu den Nicols sind die Krystalle am hellsten, dann ist aber eine Gitterstruktur von feinen, dunklen Bändern in die sonst homogen helle Krystallsubstanz hineingesenkt bemerkbar.

Abweichungen von diesem allgemeinen Verhältnis, das insbesondere die schwächer gefärbten Krystalle charakterisirt, kommen nicht selten vor.

Die am tiefsten braungefärbten Krystalle erscheinen oft optisch homogen, sehr schwach doppelbrechend, mit der Auslöschung den Kanten des Hexaëders parallel.

Zwillingsartige Verwachsungen von drei gegen einander senkrechten, stäbchenförmig ausgezogenen Würfeln, die überdies dieselben optischen Anomalien zeigen, wie die einfachen, kommen nicht selten vor. Ebenso ist es nicht selten, in der Krystallmasse oktaëdrische Wachsthumsformen zu finden, die auch als Zwillingsbildungen dreier gegen einander senkrechten, von Pyramidenflächen zugespitzten und von der Basis abgestumpften prismatischen

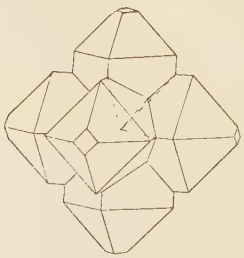


Fig. 17.
Ein oktaëdrischer Perowskitkrystall, zwillingsartig aus 6 prismatischen Individuen zusammengesetzt.

Fig. 18.
Typus II.

(somit nach den Zwillingsgesetzen: Zwillingsflächen die Domen (011), (101)) gebildeten Krystalle aufgefasst werden könnten.

Dies führt auch zu derselben Flächenbezeichnung und demselben Axenverhältniss wie bei den kubischen Krystallen. Ein jedes dieser drei einfachen Individuen ist indessen selbst lamellarpolarisirend, ebenso wie die Perowskitsubstanz im Allgemeinen. Mehrere derartige Zwischenstadien von oktaëdrischen Wachthumsformen und Durchkreuzungszwillingen sind beobachtet worden. In dem am besten entwickelten Falle lag ein von kleinen Hexaëderflächen abgestumpftes Oktaëder vor, das anomal doppelbrechend mit Gitterstruktur war und daneben Felderteilung an den Oktaëderflächen nach den Oktaëderkanten und ihren Normalen, also nach Typus II (Fig. 18) zeigte.

Wird ein solcher Krystall als ein Durchkreuzungszwilling aufgefasst, so ist er also aus drei einfachen Individuen zusammengesetzt.

Ein gesteigertes Interesse erhält diese Ungleichheit der Felderteilung auf Oktaëderflächen kubischer und oktaëdrischer künstlicher Perowskitkrystalle beim Vergleich mit dem vollständig analogen Unterschied, den MACK (58) in der Verteilung von Elektricität auf kubischen und oktaëdrischen Krystallen von Boracit nachgewiesen hat.

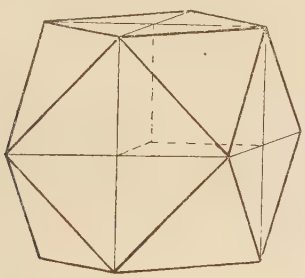


Fig. 19.
Perowskitkrystall, aus 8 von den Hauptsymmetrieebenen begrenzten Einzelindividuen zusammengesetzt.

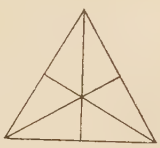


Fig. 20.
Typus III.

Aber noch einen *dritten Typus* von Felderteilung zeigen solche seltene Krystalle, bei welchen Hexaëder und Oktaëder ungefähr gleich kräftig entwickelt sind. Die Zwillingsgrenzen verlaufen hier auf den Hexaëderflächen den krystallographischen Axen parallel und sind auf den Oktaëderflächen nicht sichtbar. Die Auslöschung auf einer Würfelfläche ist parallel den Diagonalen der Würfelfläche (die zweizähligen Symmetrieaxen) und die Kombinationskanten der Oktaëderfläche ist kleinere optische Elasticität. Der Krystall wird aus 8 einfachen Individuen aufgebaut, welche somit nach den regulären (Axenebenen) an einander grenzen. Aus der Auffassung der Würfelflächen als Prismen und Basis der Zwillingsindividuen und der Oktaëderfläche als ein Doma (201) folgt natürlich eben hier das Axenverhältnis 1 : 1 : 0.70711.

In Folge der Seltenheit der Krystalle ist es mir nicht gelungen, die optische Orientirung zu bestimmen und ebenso wenig, ob die Erscheinungen an anderen Flächen desselben Krystalles dieselben sind.

Zuweilen zeigen die Krystalle Felderteilung nach sowohl Typus I wie Typus II an den Oktaëderflächen, welche hierdurch in 6 Felder eingeteilt werden.

Aus diesen Verhältnissen geht hervor, dass sowohl der künstliche wie der natürliche (vergleiche Seite 17) Perowskit eigentlich in doppeltem Masse optisch anomal ist. Die reguläre Form ist aus 12 6 oder 8 einfachen Individuen niedrigerer Symmetrie, für welche das Axenverhältnis 1 : 1 : 0.70711 unter Annahme einer rhombischen Form gilt, zusammengefügt. Diese Individuen sind ausserdem ihrerseits optisch anomal und aus einem Gewebe äusserst feiner Krystallstäbchen von ungleicher optischer Orientiring aufgebaut.

Zur Analyse wurden 0.1046 gr. des Krystallpulvers mit Kaliumbisulphat zersetzt, wonach 0.1097 gr. Titansäure und 0.0757 gr. Kalk sowie 0.009 gr. Fe_2O_3 erhalten wurden, entsprechend in Procenten:

		Berechnet für $CaOTiO_2$
TiO_2	— 59.43 %	58.86 %
CaO	— 41.01 »	41.14 »
Fe_2O_3	— 0.49 »	—
	100.93	100.00

Infolge der Färbung der Krystalle in rotbraunen und gelben Farbennüancen ist das Eisen (Fe_2O_3) als in fester Lösung in die Krystallsubstanz des Perowskits eingehend angenommen worden in Übereinstimmung mit den von VAN HOFF, LEHMANN, RETGERS, TRAUBE u. a. (26), (27) ausgesprochenen Ansichten.

Im Zusammenhang mit der Synthese des Perowskits verdient die Darstellung von Barium- und Strontiumperowskit von BOURGOIS (28) durch Zusammenschmelzung von Titansäure mit Barium oder Strontiumkarbonat und entsprechenden Kloriden hervorgehoben zu werden. Hierbei wurden mit Perowskit optisch übereinstimmende Produkte, aber von den Formeln

$$Ba_2Ti_3O_8 \quad \text{und} \quad Sr_2Ti_3O_8$$

erhalten.

Calciumsalze von Niobsäure.

JOLY (45) hat (1877) die Kalkniobate

$$2CaO \cdot Nb_2O_5 \quad \text{und} \quad CaO \cdot Nb_2O_5$$

dargestellt; das erstere Salz durch Schmelzen von Niobsäure mit Chlorcalcium, das letztere durch Schmelzen von Niobsäure mit Chlorkalium bei Gegenwart von Fluorcalcium oder Chlorcalcium.

AKSEL LARSSON (84) erhielt 1896 dieselben Salze, das *Pyroniobat* durch Schmelzen von in Wasserlösung niedergeschlagenem Kalkniobat mit Chlorcalcium, und das *Metaniobat* durch Schmelzen des Kalkniederschlages mit Borsäure. Nach JOLY ist das *Pyroniobat* ungefärbte, rhombische Prismen mit starkem Glanz, gewöhnlich in Zwillingskrystallen ausgebildet. Sie sind bisweilen tafelförmig nach einer prismatischen Fläche, auf welcher dann beobachtet werden kann, dass die Axenebene parallel der Prismazone und normal zu einer prismatischen Fläche ist.

Das *Metaniobat* scheint nach JOLY in dünnen rhombischen Tafeln krystallisirt zu sein.

LARSSON erhielt dasselbe als »ein krystallinisches Pulver, teils aus Platten der Längsaxe parallell gestreifter Nadeln, teils aus kleinen, kurzen prismatischen flächenreichen Krystallen bestehend. Die kleinen Krystalle halten unter 1 mm. in der Länge. Die krystallographische Flächenbegrenzung scheint aus Prismen, Pinakoid und Pyramidenflächen zu bestehen. Zwillingsbildung nach einer prismatischen Fläche ist bisweilen vorhanden. Hohes Relief und starke Doppelbrechung. Die Längsrichtung ist immer die Richtung der kleinsten optischen Elasticität. Die Krystalle sind optisch zweiaxig. Auf einer breiten Nadel wurde beobachtet, dass ein »Bisektrix-normal gegen eine Ebene der Prismazone mit starker Dispersion $\varrho < \nu$ auslief. Der Bisektrix ist wahrscheinlich spitz. Die Krystalle sind also optisch negativ. Das Krystallsystem ist wahrscheinlich rhombisch.»

Beim Schmelzen von Niobsäure mit Chlorcalcium habe ich, ausser nadelförmigen Krystallen, Niobat von Calcium, in anomal doppelbrechenden Würfeln und Oktaëdern krystallisirt, erhalten. Die Darstellung dieser Krystalle gab indessen niemals genügende und hinreichend reine Mengen für die Analyse.

Es gelang mir auch nicht zu bestimmen, welche Umstände zur Erhaltung dieser anomal doppelbrechenden Substanz die günstigsten seien. Dagegen gab die Tantalsäure bei derselben Behandlung leichter ein Calciumsalz $2\,CaO\,.\,Ta_2O_5$ von vollständig denselben optischen Charakteren, welches deshalb analysirt werden konnte, und es erscheint mir in hohem Grade wahrscheinlich, dass das anomal doppelbrechende Kalkniobat ebenfalls ein Pyrosalz, $2\,CaO\,.\,Nb_2O_5$, ist.

Eine Schmelze von 20 gr. Chlorcalcium, 1,83 gr. Niobsäure (eisenhaltig), 7 gr. Fluornatrium, die im Gebläseofen erhitzt wurde, gab mikroskopische Krystalle von teils in Säure leichtlöslichen, teils unlöslichen Nadeln, teils gelben isotropen pyrochlorartigen Oktaëdern und daneben anomal doppelbrechenden Würfeln. Eine in denselben Proportionen zusammengesetzte grössere Schmelze aber gab nach Erhitzen im Porcellanofen *keine* regulären oder mimetischen Krystalle, sondern nur zweierlei Nadeln:

1) feine, schwach doppelbrechende, von Säuren, ausser Essigsäure, leicht zersetzte Nadeln, Fluor sowie 35,7 % Niobsäure und 53,6 % Kalk enthaltend, also wahrscheinlich ein *Calciumfluoniobat*.

2) millimetergrosse, breite und platte, farblose Nadeln oder Tafeln

(Tafel 2 Fig. 4) mit Krystallflächen in der Prismazone, aber unregelmässig begrenzt an den Enden, sassen an dem Boden und an den Seiten der zur Schmelzung benutzten Platinaschale. Im Gegensatz zu den vorher genannten Nadeln, die die Schmelze gleichförmig ausfüllen, haben diese sich somit vor dem Erstarren der Schmelze gebildet.

Messungen in der Prismazone ergaben unsichere Resultate, aber ein Winkel zwischen der tafelförmigen Fläche und einer prismatischen Kantenfläche variirt zwischen 113^0—115^0, wahrscheinlich dem von JOLY gefundenen Werte eines Prismawinkels von Calciumniobat, 112^0 entsprechend.

Die Krystalltafeln sind ganz schwach doppelbrechend. Die Ebene der optischen Axen ist wie bei JOLY's Salz parallel der Prismazone und steht vertikal zu der tafelförmigen Fläche.

Eine spitze Bisektrise mit *negativem* Charakter läuft senkrecht gegen dieselbe Fläche aus. Der Winkel zwischen den optischen Axen ist recht gross. Die Dispersion stark $\varrho < \nu$.

Zur specifischen Gewichtsbestimmung wurden 0,5027 gr. angewendet, die in Benzol vom spec. Gewicht 0,8804 bei 17^0 C. einen Gewichtsverlust von 0,0987 gr., einem *Sp. Gew.* von *4,4840* entsprechend, ergaben. Für chemische Analyse wurden 0,3674 gr. mit Ammoniumbisulphat dekomponirt, wonach 0,2643 gr. Niobsäure und 0,1040 gr. Kalk nebst 0,0034 gr. Eisenoxyd erhalten wurden.

	In %	Mol. verh.	Berechnet für
Nb_2O_5	— 71.93 %	0.269	$2\,CaO\,.\,Nb_2O_5$
CaO	— 28.31 »	0.509	70.51
FeO	— 0.58 »	0.008	29.49
	100.82		100.00

Das Eisenoxyd dürfte vielleicht doch nicht mit Fug zum Pyroniobat geführt werden können, da es warhscheinlicher von den gelbbraunen Flecken herrührt, welche sich auf den sonst farblosen Flächen der Krystalle vorfinden.

Ich habe einige andere Wege versucht, um das mimetische Calciumpyroniobat zu erlangen; Niobsäure wurde in schmelzendem Kaliumbisulphat gelöst, und der Schmelze wasserfreier Gips zugesetzt, wonach das Ganze vorsichtig zur Entfernung der Schwefelsäure erhitzt wurde. Die Masse blähte sich dabei stark auf.

Das Resultat waren nur farblose Krystallblätter, welche keine optischen Anomalien aufwiesen. Die Niobsäure wurde in einer Chlorkalcium-Schmelze gelöst und mit Islandspath gefällt. Nur Nadeln wurden erhalten.

Aus einer Natriumkarbonat- Schmelze wurde aufgelöste Niobsäure auf dieselbe Weise wie das Kalciumtitanat von Kalciumkarbonat gefällt.

Die Fällung besteht aus kubischen und oktaëdrischen Krystallen

von ungefähr 0.02 mm. Grösse mit unebenen und geätzten Flächen und deutlicher Aggregatpolarisation. Die Octaëderflächen zeigen eine Felderteilung nach Typus I (S. 42 a) und die Kanten der Oktaëder sind mit der kleineren optischen Elasticität parallel.

Hierbei wird demnach auch Niobat mit anomaler Doppelbrechung gebildet. Nach einem Versuch v. H. ROSE (23) und JOLY (a. a. O.) treibt die Niobsäure beim Glühen mit Soda ebenso viel Kohlensäure aus, wie der Bildung des Salzes Na_3NbO_4 entspricht.

Wird die Lösung dieses Salzes in geschmolzenem Natriumkarbonat mit Calciumkarbonat gefällt, könnte man erwarten, $Ca_3 2(NbO_4)$ zu erhalten. Meine Versuche haben indessen gezeigt, dass die ausgefällten mimetischen Krystalle immer in wechselnden Mengen Natrium enthalten. Wenn der Schmelze genügend Kalkspath zugefügt wird, so wird die Niobsäure völlig gefällt.

0.5450 gr. mit verdünnter Salzsäure gereinigtes Material dieses Niobats wurde mit Kaliumbisulphat zersetzt und ergab 0.3352 gr. *Niobsäure* und 0.1900 gr. *Kalk*, in Procenten entsprechend:

Nb_2O_5	— 61.47 %	— 0.229	$= 1 \times 0.229$
CaO	— 34.86 »	— 0.624	$0.683 = 3 \times 0.228$
Verlust Na_2O	— 3.67 »	— 0.059	
	100.00		

Der Verlust in der Analyse kann von nichts anderem als Natron herrühren, und die Substanz muss also als ein Ortoniobat von Calcium aufgefasst werden, in welchem ein Teil des Kalkes isomorph von Natron ersetzt wird.

Ein neuer Versuch wurde bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt. Die Niobsäureauflösung in Soda war schwach rotglühend und auf der Oberfläche zähflüssig, als das Kalkspathstück zugesetzt wurde. Dieses war gross genug, um die doppelte Niobsäuremenge als Ortoniobat niederzuschlagen. Nachdem das ganze Stück aufgelöst war, liess man die Schmelzmasse sich abkühlen. Die Karbonatauflösung in Wasser enthielt Niobsäure in recht bedeutender Menge. Der unlösliche Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure und ein paar Tropfen Flussäure gereinigt, um freie Niobsäure zu entfernen. Recht gut ausgebildete, mikroskopische, anomal doppeltbrechende Oktaëder bildeten den Rest, aber auch eine ziemliche Menge weniger deutlich ausgebildeter, weisser Aggregate wur vorhandden.

Die Analyse von 0.3268 gr. ergab 0.1949 gr. *Niobsäure* und 0.1146 gr. *Kalk*.

In procent		Mol. verh.	
Nb_2O_5	— 59.64 %	0.223	— $0.223 = 1 \times 0.223$
CaO	— 35.07 %	0.628	— $0.713 = 3 \times 0.238$
Verlust (Na_2O)	— 5.29 %	0.085	
	100.00		

Den geringeren Grad von Homogenität des Materials begleitet also eine weniger gute Übereinstimmung mit der Formel des Ortoniobats. Es geht indessen aus diesen Versuchen hervor, dass auch *Niobate der Ortoformel in regulärer Krystallform mit anomal optischer Doppelbrechung vorkommen.*

Calciumsalz aus Tantalsäure. (Tafel 2 Fig. 2).

JOLY (45) stellte die Salze $2\,CaO\,.\,Ta_2O_5$ und $CaO\,.\,Ta_2O_5$ her durch Schmelzen der Tantalsäure mit Chlorcalcium bei hoher Temperatur.

Das Pyrosalz krystallisirte als *rhombische Prismen.*

Beim Schmelzen der Tantalsäure mit Chlorcalcium im Ofen erhielt ich ein krystallinisches Pulver, welches zum grössten Teil aus anomal doppelbrechenden Würfeln bestand und in geringerer Menge auch aus nadelförmigen Krystallen. Die regelmässigen mikroskopischen Krystalle waren besonders schön ausgebildet, vollkommen wasserklar, mit starker Lichtbrechung und von vollendeter Form. Hexaëder und Oktaëder sind oft gleich stark ausgebildet. In gewöhnlichem Lichte beobachtet man auf den Würfelflächen zwei gekreuzte, dunkle Bänder, die mit den krystallographischen Axen parallel sind. Bei gekr. Nicols tritt diese Felderteilung auf den Würfelflächen deutlicher hervor. Wenn die krystallographischen Axen parallel mit dem optischen Hauptschnitt der Nicols sind, erscheint ein schwarzes, scharf markirtes Kreuz, welches die Würfelflächen in vier gleiche Felder teilt. Diese zeigen hellgraublaue Polarisationsfarben. In 45° Stellung löscht die Würfelfläche vollständig aus. In jedem Segment ist die grössere optische Elasticität parallel mit der zum Segment gehörigen Kombinationskante zwischen dem Würfel und dem Oktaëder. Alle Hexaëderflächen von verschiedenen Krystallen zeigen dasselbe Verhältnis: sie sind also aufgebaut wie die letzterwähnten künstlichen Perowskitkrystalle (S. 219). Jedes einfache Individuum verhält sich wie ein Rhomboëder mit 90° Polkantenwinkel. Der Komplex ist zusammengesetzt durch Zwillingsbildung nach der Rhomboëderfläche. Die grösste optische Elasticität ist immer mit den Kombinationskanten der Romboëder (Hexaëderfläche) und der Basis (Oktaëderfläche) parallel. Die krystallographische Hauptaxe (Normale der Oktaëderfläche) ist also die *kleinste* optische Elasticität, und die rhomboëdrischen Krystalle sind optisch *positiv* doppelbrechend. Oktaëdrische Krystalle kommen vor. Sie zeigen bei gekr. Nicols nur in der Mitte der Oktaëderfläche Doppelbrechung, kleine, schwach doppelbrechende, sternförmig gruppirte Strahlen. Dieses Verhältnis, das von den unterliegenden doppeltbrechenden Zwillingsindividuen herrühren kann, widerspricht nicht der Annahme einer einfachen Lichtbrechung in den Richtungen senkrecht zur Oktaëderfläche.

Für chemische Analyse wurden *0.1557* gr. zersetzt, was *0.1197* gr. *Tantalsäure*, *0.0322* gr. *Kalk* und *0.0014 Eisenoxyd* ergab.

	In %	Mol. verh.	Berechnet für 2 Ca O, Ta_2O_5
Ta_2O_5 —	76.88	0.173	77.89 %
Ca O —	20.68	0.370	20.11 »
Fe O —	0.81	0.011	—
	98.37		100.00

Die Tantalsäurebestimmung ist bedeutend zu niedrig ausgefallen, was möglicherweise auf Fehlern in der Analyse beruhen kann. Das Verhältnis 3 : 7 oder 4 : 9 zwischen den Basen und der Tantalsäure, welches besser mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt, dürfte jedoch nicht wahrscheinlicher sein.

Von den Salzen der Titansäure, der Niobsäure und der Tantalsäure sind folgende also regulär und optisch anomal krystallisirt:

Na Nb O_3 HOLMQUIST (wahrscheinlich auch JOLY's Salz K Nb O_3 und andere Alkalisalze der Formel R Nb O_3).
Ca Ti O_3 PEROWSKIT.
Ba_2 *Ti*$_3$ O_8 BOURGEOIS.
Sr_2 *Ti*$_3$ O_8 BOURGEOIS.
Ca_2 *Nb*$_2$ O_7 HOLMQUIST.
Ca_3 *Nb*$_2$ O_8 HOLMQUIST.
Ca_2 *Ta*$_2$ O_7 HOLMQUIST.

Einige dieser Salzen lassen eine Dimorphie erkennen:
Ca Ti O_3 Aus Schmelzfluss zusammen mit Na_2O . 3 Ti O_2 als monosymmetrische (?) Nadeln krystallisirend.
Ca_2 Nb$_2$ O_7 Auch in rhombischen Krystallen, von JOLY, LARSSON und mir hergestellt.
Ca_2 Ta$_2$ O_7 Auch rhombisch krystallisirt, von JOLY hergestellt.

Für die Chemie und Krystallographie der Perowskit- und Pyrochlormineralien sind ein paar andere von JOLY und LARSSON hergestellte Niobate von Gewicht und Interesse:

Yttriumortoniobat Y Nb O_4

erhielt JOLY durch Schmelzen von Niobsäure mit Yttriumchlorid und Chlorkalium bei weissem Rotglühen. Es besteht nach JOLY aus »une poudre blanche, cristalline, composée de petits octaëdres, qui, d'après l'examen au microscope, dans la lumière polarisée, paralèlle, n'appartiennent pas au système cubique».

Hieraus geht jedoch nicht hervor, ob die Doppelbrechung, welche JOLY beobachtet zu haben scheint, einheitlich oder anomal verlief. JOLY selbst meint, dass das Salz mit dem tetragonalen Mineral Fergusonit (Y, Er, Ce) (Nb, Ta)O_4 zusammenzustellen sei. Die Möglichkeit einer krystallographischen Übereinstimmung mit dem Ortoniobat Ca_3 Nb$_2$ O_8 scheint mir indessen nicht ausgeschlossen.

Das von LARSSON hergestellte Niobat von derselben Zusammensetzung bestand aus Krystallen von so unbedeutender Grösse, dass sie keine krystallographischen Bestimmungen zuliessen. Von LARSSON ist auch das Metasalz $Y_2O_3 . 3Nb_2O_5$ dargestellt. Es krystallisirt in feinen, wahrscheinlich rhombischen Nadeln.

Thoriumniobat $5Th . O_2 . 16Nb_2O_5$

(Tafel I: 6.)

Dieses interessante Salz wurde von A. LARSSON (a. a. O.) dadurch hergestellt, dass er niedergeschlagenes Thorniobat mit Borsäure schmelzte. Unter dem Mikroskop erwies es sich als aus »prismatischen Nadeln, bestehend die eine grosse Ähnlichkeit mit dem Calcium-(meta)niobat zeigen, aber häufig von einer gegen die prismatische Zone senkrechten Fläche begrenzt erscheinen. Die Prismazone scheint aus 6 Flächen (vier Prismenflächen und zwei Pinakoiden?) zu bestehen. Zuweilen findet man Zwillinge von zwei Prismen, in einem Winkel von etwa 90° mit einander knieförmig zusammengewachsen. Kleinere isometrische Krystalle von kubischem Aussehen kommen zahlreich vor. Diese sind auch doppelbrechend, aber sie haben keine völlig einheitliche Auslöschung. Mit Hilfe des Qvarzkeils kann man deutlich wahrnehmen, dass diese Würfel sogenannte Wendezwillinge sind. Sie stellen sich nämlich als aus vier von den Diagonalen einer Würfelfläche begrenzten Segmenten zusammengesetzt heraus, von denen zwei benachbarte zwillingsartig, aber zwei gegenständige parallel orientirt sind. Die Zwillingsgrenzen kann man bisweilen ohne den Analysator des Mikroskops wahrnehmen. Die Lichtbrechung und Doppelbrechung sind stark. Die Längsrichtung der Nadeln ist die Richtung der kleinsten optischen Elasticität. Senkrecht gegen eine Prismenfläche läuft eine Bisektrise, wenn auch nicht deutlich, aus.» Nach einigen weiteren mikroskopischen Untersuchungen dieses Thoriumniobats LARSSON's, kann ich hinzufügen, dass es optisch zweiaxig mit nicht besonders starker Doppelbrechung ist. Nur Farben erster und zweiter Ordnung werden bei einer Dicke von ungefähr 0,02 mm. bei den Nadeln wahrgenommen. Der Winkel zwischen den zwillingsartig zusammengewachsenen Prismen, unter dem Mikroskop gemessen, ergab 88° im Durchschnitt.

Unter der ganz wahrscheinlichen Annahme, dass diese Krystalle rhombisch sind, kann die Zwillingsfläche entweder ein gegen die Prismazone 45° neigendes Doma sein, oder eine Pyramidenfläche mit derselben Neigung gegen diese Zone.

Wird die Zwillingsfläche als ein Doma aufgefasst, sind zwei Axen bestimmt und $a : c$ fast gleich. $1 = 1$. (richtiger 1 : 0.942).

Die jedoch unsichere Beobachtung eines Bisektrisen-Austritts auf einer gegen die Zwillingsebene senkrechten prismatischen Fläche macht diese Annahme wahrscheinlich.

Das Thoriumniobat scheint also die vorher beschriebene Neigung der Niobate zu mimetisch regulärer Krystallform in etwas schwächerem

Grade zu teilen durch das Vorkommen dieser einfachen Zwillinge, welche man als die erste einfache Anlage des mimetischen oder anomal doppelbrechenden regulären Krystallkomplexes ansehen kann.

Wie in LARSSON's Abhandlung erwähnt wird, kommen auch unter den Krystallen des Thoriumniobats kleine Krystalle mit kubischem Aussehen und Doppelbrechung zahlreich vor. Sie sind auch zwillingsartig aus mehreren einfachen Individuen aufgebaut. Auf einer Hexaëderfläche erscheinen zwei oder vier, von den Diagonalen und Kanten der Fläche begrenzt. Möglicherweise sind dieses Krystalle von einem anderen Thoriumniobat. LARSSON's Formel $5\,ThO_2 . 16\,Nb_2O_5$, die auf Grund zweier gut übereinstimmenden Analysen aufgestellt wurde, scheint anzugeben, dass das analysirte Krystallpulver nicht homogen sei.

Das *Zirkoniumniobat* $ZrO_2 . 5\,Nb_2O_5$ ist auch von LARSSON durch Schmelzen von aus Wasserlösung niedergeschlagenem Zirkoniumniobat mit Borsäure hergestellt; auch dieses weist ähnliche Krystalle auf wie das Thoriumniobat. Ich habe versucht, bei hoher Temperatur Zirkoniumoxyd mit Niobsäure und Fluornatrium zusammenzuschmelzen und habe dabei gitterartig zusammengefügte, ziemlich stark doppelbrechende Stäbe mit optischen Anomalien, welche an die bei Perowskisubstanzen gewöhnlich vorkommenden erinnern, erhalten.

Die Fähigkeit der Thorerde, Niobsäuresalze mit den Eigenschaften der Perowskitmineralien zu bilden, scheint mir die Frage nach der Rolle der Thorerde bei den Pyrochlor-Mineralien zu bestimmen. Die Pyrochlor-Perowskitmineralien haben nämlich dieselben Basen und Säuren. Auch mit Rücksicht auf die basische Natur der Thorerde und ihre Zugehörigkeit in den seltenen Erdarten scheint es richtiger, sie zu den Basen dieser Mineralien zu rechnen. Schwerer wird die Entscheidung in Bezug auf die Zirkonerde, welche sich in ihren Eigenschaften weit mehr der Titansäure nähert, aber mit Niobsäure salzartige Verbindungen mit optischen Anomalien, wie die übrigen Basen der Perowskit- und Pyrochlormineralien, bilden kann.

Aus *Ceroxyd* hat LARSSON Niobat herzustellen versucht, ohne andere als nur unbestimmte Produkte erhalten zu können. Ich habe Gelegenheit gehabt, sie mikroskopisch zu untersuchen, und sie scheinen aus stark braungefärbten Aggregaten von Niobsäurenadeln zu bestehen.

Eisenniobat glaubte JOLY beim Zusammenschmelzen von Niobsäure, Eisenfluorür und Chlorkalium erhalten zu haben. Es bestand aus schwarzen faserigen Prismen, mit krystallisirter Niobsäure vermischt. Ähnliche Produkte habe ich beim Schmelzen von eisenhaltiger Niobsäure mit Borsäure erhalten. Möglicherweise spielt der Eisenoxydgehalt hier nur die Rolle des Farbstoffes, wie z. B. der Eisenoxydgehalt in krystallisirter Titansäure, dem natürlichen Rutil, dessen Eisengehalt bis zu 10 % Fe_2O_3 betragen kann.

Bei Zusammenschmelzung von Niobsäure, Eisenfluorür und Manganfluorür erhielt JOLY Krystalle, welche den des Columbits zu gleichen

und in ihrer Zusammensetzung mit Columbit von *Chanteloube* bei Limoges übereinzustimmen schienen.

Glänzende, schwarze Würfel habe ich in kleinen Mengen beim Schmelzen von Niobsäure mit Chlorcalcium und Eisenoxyd erhalten. Sie waren bei vollkommen gleichem Aussehen teils magnetisch, teils nichtmagnetisch. Wahrscheinlich bestanden sie aus eisenreichem Calciumniobat.

Den optisch anomalen, einfachen Natrium- und Calciumsalzen von Titansäure schliesst sich krystallographisch eine Anzahl von mir hergestellter, dysanalytähnlicher Mineralien von komplizirterer Zusammensetzung an.

Sie werden im Folgenden im Zusammenhang mit den künstlichen Pyrochlormineralien beschrieben werden, mit welchen zusammen sie aus den Schmelzen krystallisiren.

Synthese von Pyrochlor- und Dysanalytmineralien.

Wie schon erwähnt, erhielt ich in Schmelzen von Chlorcalcium, eisenoxydhaltiger Niobsäure und Fluornatrium pyrochlorähnliche Krystalle und auch anomal doppelbrechende mehr oder weniger dunkel gefärbte Würfel. In einer Bariumquecksilberjodidlösung sinken diese krystallisirten Produkte und können somit vom Flussspath befreit werden, in ihrem Gefolge treten aber die nadelförmigen, gleichzeitig in der Schmelze gebildeten Kalkniobate auf. Die spärlichen Mengen, die von den in Frage stehenden Substanzen bei allen Versuchen erhalten wurden, und die Kleinheit der Krystalle machten die Darstellung eines hinreichenden Analysenmaterials unmöglich, weshalb auch eine chemische Untersuchung nicht stattfinden konnte.

Von den vielen in dem *L. F.* Ofen ausgeführten Versuchen mit dieser Mischung von Chlorcalcium, Niobsäure und Fluornatrium gelang der Versuch am besten, bei welchem die Schmelze in dem Verhältniss 20 gr. Chlorkalium, 1.83 gr. Niobsäure und 7 gr. Fluornatrium zusammengesetzt war. Ein grösserer Satz dieser Zusammensetzung wurde in einen Porcellanofen gesetzt, in der Hoffnung, dass die lange Erhitzung und die langsame Abkühlung hier die Bildung von Pyrochlor und Dysanalytprodukten begünstigen würden. Das Resultat war jedoch ein gerade entgegengesetztes. Von den erstrebten Krystallen fand sich in der Schmelze keine Spur, dieselbe war dagegen reich an grossen Krystallen des rhombischen Calciumpyroniobates (siehe Seite 222).

Reiner Kalkpyrochlor. Infolge des bei der Analyse von Alnöpyrochloren erhaltenen Resultates, wie sich zeigte, am besten der Relation 2 : 1 zwischen den Basen, reducirt auf die Formel $\overset{II}{R}O$, und der Niobsäure entsprach, ging ich bei den Versuchen, einen reinen Kalkpyrochlor darzustellen, von der Annahme aus, dass dieser die Zusammensetzung $2\,CaO\,.\,Nb_2O_5Fl_2$ wobei das Natron theilweise den Kalk ersetzte, haben müsse. Eine Mi-

schung von 1 gr. Kalk + 2,4 gr. Niobsäure (eisenhaltig) mit 2 gr. Fluornatrium (das letztgenannte Salz in Überschuss hinzugesetzt, um theilweise als Flussmittel zu dienen), ergab beim Schmelzen in der stärksten Hitze eines Gebläseofens ein überraschend gutes Resultat, eine holokrystallinische Schmelze, die aus isotropen, schwach gelbfarbigen Oktaëdern und mimetisch gebauten Würfeln bestand. Nachdem ich reine Niobsäure erhalten hatte, wurde in einem Platintiegel eine Schmelze aus 11.2 gr. Kalk, 26.74 gr. Niobsäure und 9 gr. Fluornatrium zusammengesetzt. Nachdem die Mischung bis auf den stärksten im Gebläseofen erreichbaren Grad von Weissglut erhitzt worden war, schmolz sie vollständig zu einer leichtfliessenden Flüssigkeit. Gas und Gebläse wurden gleichzeitig abgesperrt, und der Ofen konnte mit seinem Inhalt ungestört erkalten. Nach 15 Minuten war die Temperatur unter Rothglut gesunken. Die Masse im Tiegel war fest und zeigte eine brillante, ausschliesslich aus farblosen und stark lichtbrechenden Oktaëdern von bis zu zu 5 mm. Kantenlänge bestehende Krystallisation. Eine quantitativ zurücktretende Grundmasse schwach lichtbrechender und isotroper Wachsthumsformen füllt den Raum zwischen den Oktaëdern teilweise aus.

Ein Teil dieser Schmelze wurde für die Analyse aufgehoben, der Rest in einen Rörstrand'schen Porcellanofen gesetzt und einer langwierigen Erhitzung und langsamen Abkühlung ausgesetzt. Auf das Resultat hiervon werde ich sogleich zurückkommen. Mit der aufgehobenen Quantität wurden krystallographische und chemische Untersuchungen vorgenommen.

Bei der Messung an dem Goniometer zeigten sich die Flächen der Oktaëder zuweilen uneben, die Übereinstimmung mit den Winkeln des regulären Oktaëders war aber doch zufriedenstellend, und ausserdem waren die Krystalle vollständig isotrop.

Trotz der Brüchigkeit des Materials und der merklichen oktaëdrischen Spaltbarkeit gelang es infolge der Geschicklichkeit des Präparators A. R. ANDERSSON doch, einige gute Prismen behufs Bestimmung der Lichtbrechungsfähigkeit der Krystalle darzustellen.

Prisma I mit einem Brechungswinkel von 39° 34′ ergab für Natriumlicht eine Minimideviation von 53° 45′, dem Brechungsindex für gelbes Licht $n_g = 2.148$ entsprechend.

Die Ablenkung für rothes und grünes Licht konnte infolge der Kleinheit des Prismas und der Absorption dieser Lichtsorten nicht bestimmt werden.

Prisma II, dessen brechender Winkel 45° 7′ war, ergab für Natriumlicht eine Minimideviation von 66° 3′, was dem Brechungsindex für gelbes Licht $n_g = 2.150$ entspricht.

Für Talliumflamme wurde die Minimideviation 68° 21′, dem Brechungsindex für grünes Licht $n_{gr} = 2.1795$ entsprechend, beobachtet.

Das specifische Gewicht der von jeder Einmischung von Fluornatrium und anderen verunreinigenden weissen Massen mit Leichtigkeit befreiten Krystalle wurde auf gewöhnliche Weise erhalten. In Benzol vom

specifischen Gewicht 0.8777 bei 19,5° C verloren *0.2549 gr.* 0.0553 an Gewicht, einem specifischen Gewichte der Krystalle von *4.196* entsprechend.

Zur chemischen Analyse wurden *0.2505 gr.* angewendet, die mit schmelzendem Ammoniumbisulphat dekomponirt wurden.

Zur Fluorbestimmung nach der Methode von FRESENIUS wurden *0.4726 gr.* benutzt, welche 0.0330 gr. $SiFl_2$ ergaben.

	Gr.	In %.	Mol.verh.
Nb_2O_5	— 0.1893 =	72.95	— 0.272
CaO	— 0.0410 =	15.80	— 0.281
Na_2O	— 0.0232 =	8.96	— 0.145
Fl_2	=	5.10	— 0.134
		102.87	
$O = Fl_2 =$	—	2.15	
		100.66	

Das Molekularverhältniss ist somit nicht das erwartete $Ca_2Nb_2O_7Fl$, nähert sich aber der einfachen Formel $NaCaNb_2O_6Fl$, welche erfordert:

Nb_2O_5	73.18
CaO	15.30
Na_2O	8.48
Fl_2	5.22
	102.18
$O = Fl_2$	2.18
	100.00

Die Übereinstimmung zwischen der Formel $NaCaNb_2O_6Fl$ und der Analyse des Kalkpyrochlors ist somit völlig befriedigend.

Von der in der Schmelze vorhandenen Menge Kalk wurde jedoch nur die Hälfte in den bei der Abkühlung auskrystallisirten Kalkpyrochlor aufgenommen. Der Rest der Schmelze, ungefär 12 % Kalk und 5 % Fluornatrium, hat die Rolle einer stark alkalischen Grundmasse gespielt. Hieraus folgt, dass die Verbindung $NaCaNb_2O_6Fl$ gegenüber der chemischen Einwirkung von Kalk und Natron bei hoher Temperatur eine grosse Beständigkeit besitzt. Eine grössere Quantität davon, als die der Formel entsprechende, dürfte unter ähnlichen Umständen nicht in die Pyrochlormolekülen eintreten können.

Die längerer Erhitzung und langsamerer Abkühlung in den Porcellanofen ausgesetzte Hauptmasse derselben Schmelze hatte ein ganz verschiedenes Aussehen. Neben der überwiegenden Menge oktaëdrischer Krystalle von durchschnittlich etwas geringerer Grösse und schwach strohgelbem Farbenton kommen sehr zahlreich wie seideglänzende, gelbweisse Würfel, zwischen die Oktaëder eingestreut, vor. Sie haben eine Kantenlänge von durchschnittlich 1—2 mm., bei einzelnen Individuen bis zu 4 mm. Die Flächen der Würfel sind feinstreifig parallel den Kanten, und

die Krystalle sind zuweilen mit den Oktaëdern, zuweilen auf eine ähnliche Weise, wie bei den bekannten Durchkreuzungszwillingen von kubischem Flussspath, mit einander zusammengewachsen.

Ein Dünnschliff dieser Schmelze (Tafel 2, Fig. 7) zeigt Schnitte von isotropen, stark lichtbrechenden Oktaëdern und starke Doppelbrechung bei den hexaëdrischen Krystallen, sowie eine schwach lichtbrechende, aus meistenteils isotropen, skelettartigen, zuweilen schwach doppelbrechenden, undulös löschenden Krystallbildungen (Fluornatrium, Kalk) bestehende zwischenmasse. Die Krystalle haben hexaëdische Spaltbarkeit, und die Doppelbrechung ist wie bei dem kubischen Perowskit und dem Natriummetaniobat, mit zwillingsartigem Aufbau der Krystalle verbunden. Die Felderteilung verläuft auf der Würfelfläche nach den Diagonalen und in jedem Feld ist die Würfelkante die Richtung für die kleinere optische Elasticität. Die Mitte eines solch hexaëdrischen Schnittes bildet ein parallel den Würfelkanten begrenztes quadratisches Feld mit schwacher Doppelbrechung und Austritt eines einaxigen optischen Axenbildes mit *negativem* Charakter. Dieselbe Erscheinung zeigen kleine Spaltenblätter. Die starke Doppelbrechung, die ungefähr der des Kalkspathes entspricht, und die beschriebene Felderteilung treten erst im Schnitt der Krystalle hervor, und die quadratische isotrope Mittelpartie nimmt an Grösse ab, je näher der Schnitt das Centrum des Krystalles trifft.

Oktaëdrische Schnitte zeigen in Übereinstimmung hiermit eine Dreiteilung wie auf folgender Figur: (Siehe auch Tafel 2, Fig. 1)

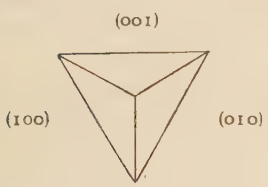


Fig. 21.

(Oktaëderschnitt eines würfeligen Dysanalyts. Vgl. s. 217)

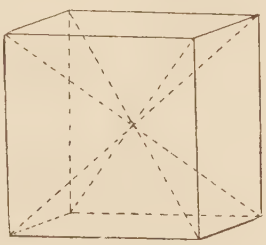


Fig. 22.

Dysanalytwürfel, mimetisch aus 6 optisch einaxigen Individuen zusammengesetzt.

Die Krystalle sind im Ganzen aus 6 einfachen pyramidalen Individuen aufgebant, deren jedes eine Würfelfläche als Basis und seine Spitze im Centrum des Krystalles hat, wie es Fig. zeigt. Wenn die in den Schnitten jederzeit scharf markirten Grenzen, die Rhombendodekaëderebenen, als Flächen der einzelnen Individuen aufgefasst und als Pyramiden zweiter Ordnung angenommen werden, fallen die Krystallaxen an Richtung und Grösse mit den regulären zusammen, es wird also $a : c = 1 : 1$. Werden

diese Flächen dagegen in Übereinstimmung mit der Bezeichnungsweise für Perowskit und für andere hier früher beschriebene mimetische Substanzen als Grundpyramiden angenommen, so wird bei den tetragonalen einfachen Individuen $c = 0.70711$.

Um aus den krystallisirten Substanzen der Schmelze reines Untersuchungsmaterial zu gewinnen, wurde diese zu einem groben Pulver gerieben, das nach Auswässerung mit Wasser und Säure sowie Separiren mit Talliumsilbernitrat gereinigt wurde. Diese Separirmethode erwies sich jedoch infolge des bedeutenden Wechsels im spec. Gewicht bei diesen Substanzen als lange nicht hinreichend, sondern musste durch Reinlese unter der Lupe vervollständigt werden.

Abgesehen von der schwachen Färbung, welche den Effekt der Lichtbrechung etwas verringert, und dem ausgesprochen höheren specifischen Gewicht, stimmen die Oktaëder dieser Schmelze in allen Eingenschaften mit den oben beschriebenen der Zusammensetzung $Na\,Ca\,Nb_2O_6Fl$ überein.

Ein von Herrn Präparator AKSEL R. ANDERSSON hergestelltes Prisma mit einem brechenden Winkel von 30° 38′ ergab eine Minimalablenkung für gelbes Licht von 38° 31′, entsprechend $n_g = 2{,}148$.

Die bedeutende Variation des specifischen Gewichtes bei diesen Krystallen ist aus folgenden Bestimmungen ersichtlich:

1) Eine mit Talliumsilbernitrat separirte Quantität von *0,8940* gr. ergab in Benzol vom spec. Gewicht 0,8771 bei 20° C. einen Gewichtsverlust von *0,1828* gr., entsprechend *W. G. = 4,290*.

2) Feinstes Krystallpulver derselben Fraktion *0,4593* gr. ergab unter gleichen Verhältnissen einen Gewichtsverlust von *0,0928*, entsprechend *W. G. = 4,341*.

3) Eine andere Fraktion *1,0207* gr. ergab in Benzol vom spec. Gewichte 0,8777 bei 19°,5 C. einen Gewichtsverlust von *0,2099*, entsprechend *W. G. = 4,268*.

4) Das Analysenmaterial (1 und 3 zusammengeschlagen), nach Zerreibung und Reinigung mit Wasser und Salpetersäure *1,8310* gr. ergab in Benzol vom spec. Gewicht 0, 8771 bei 20° C. einen Gewichtsverlust von *0,3744*, entsprechend *W. G. = 4,290*.

Die farblosen Oktaëder der im L. F-Ofen erstarrten Schmelze hatten ein spec. Gewicht von *4,192*. Der bemerkenswerthe Unterschied muss, da die chemische Zusammensetzung nur unbedeutende Ungleichheit aufweist, auf einer poröseren Struktur der farblosen Oktaëder beruhen. Unter dem Mikroskop zeigen sich diese von zahlreichen oktaëdrischen Spaltflächen durchsetzt, während solche bei den langsamer aus krystallisirten Kalkpyrochlorkrystallen selten sind.

Für die chemische Analyse wurden 0,5314 gr. feinpulverisirte Substanz mit reinem Ammoniumsulphat zersetzt. Fluor wurde nach FRESENIUS' Methode bestimmt und dazu 1,2730 gr. angewendet, die 0,0866 gr. $Si\,Fl_4 = 4{,}97\,\%\,Fl_2$ ergaben.

			Mol. vhltn.	Ber. für. $NaCaNb_2O_6Fl$
Nb_2O_5	— 0.3885 = 73.11 %	— 0.273 = 0.255 + 0.018 %		73.18 %
Ca O	— 0.0855 = 16.09 »	— 0.287 = 0.255 + 0.032 »		15.30 »
Na_2	— 0.0413 = 7.78 »	— 0.125	0.255	8.48 »
Fl_2	= 4.97 »	— 0.130		5.22 »
	101.95			102.18
$O = Fl_2$	— 2.09			$O = Fl_2$ = — 2.18
	99.86			100.00

Die Übereinstimmung mit der berechneten Zusammensetzung für $NaCaNb_2O_6Fl$ ist völlig befriedigend[1].

Es ist jedoch nicht ganz unmöglich, dass der Überschuss des Ca O und Nb_2O_5 Gehaltes auf eine isomorphe Beimischung von kleinen Mengen eines Pyroniobats $2\,Ca\,O\,.\,Nb_2O_5$ hindeute.

Also: $2\,Ca\,O\,.\,Nb_2O_5 + 16\,(Na\,Ca\,Nb_2O_6Fl)$.

Das specifische Gewicht *der mimetischen Würfel* wechselt noch bedeutender, als das des Kalkpyrochlors.

1) 0,1705 gr. ausgelesenes Material ergab in Benzol vom spec. Gewichte 0,8777 bei 19,5° C. einen Gewichtsverlust von 0,0363 gr., entsprechend *W. G. = 4,122.*

2) 0,1704 gr. ausgelesenes Material ergab in Benzol vom spec. Gewicht 0,8771 bei 20° C. einen Gewichtsverlust von 0,0353, entsprechend *W. G. = 4,206.*

3) 0,9776 gr. mit Talliumsilbernitrat separirte und reingelesene Krystalle ergaben unter denselben Verhältnissen, wie die vorhergehenden einen Gewichtsverlust von 0,1950, entsprechend *W. G. 4,399.*

Dieser Wechsel im specifischen Gewicht beruht, wenigstens teilweise, auf der Gegenwart von mechanisch eingeschlossenem Fluornatrium in den mimetisch aufgebauten und von Spalten dicht durchkreuzten Krystallen.

Bei der Behandlung des pulverisirten Materials 3 mit kochendem, salpetersaurem Wasser wurden recht bedeutende Mengen Fluornatrium ausgezogen.

Das auf diese Weise wiederholt gereinigte Material *0,3191* gr. ergab nach der Zersetzung mit saurem Kaliumsulphat:

[1] Der ganz bedeutend zu geringe Wert der Natronquantität kann eine Folge der bei dieser Analyse mangelhafteren Anordnungen sein, die getroffen wurden, um während des Verdampfens des Ammoniumsulphates bei der Natron-Bestimmung Verlust zu verhindern, ein recht schwer ausführbarer Process. Mit dem besten Erfolge vermeidet man Verlust durch Spritzen, wenn die Verdampfung in einer grossen Platinaschale geschieht, in welcher eine kleine Schale über die Sulphatmasse gestülpt ist. Mit einem unter den Rand der kleineren Schale geschobenen Platinaspaten wird den Dämpfen freie Passage bereitet, während die aufgespritzten Tropfen aufgefangen und bei hoher Temperatur leicht vergast werden. Auf diese Weise nimmt auch die Ausführung des Processes nur Kurze Zeit in Anspruch.

			Molekular-verhältniss.	
Nb_2O_5 — 0.2431 gr.	=	76.18 %	— 0.285 = 0.170	+ *1* × 0.115
Ca O — 0.0414 »	=	12.97 »	— 0.232	= *2* × 0.116
Verlust (Na_2O)	=	10.85 »	— 0.170 = 0.170	
		100.00		

$3 \times 0.057\ Nb_2O_5 + 3 \times 0.057\ Na_2O = 3\,(Na_2O\,.\,Nb_2O_5)$
$2 \times 0.057 + 4 \times 0.058\ CaO = 2\,(2\,CaO\,.\,Nb_2O_5)$.

Durch Anwendung sauren Kaliumsulphats als Zersetzungsmittel muss der Natrongehalt unbestimmt bleiben. Im Folgenden werde ich eine Analyse einer gleichartigen und auf dieselbe Weise erhaltenen Substanz, in welcher ungefähr dieselbe Quantität Natron bestimmt worden ist, mitteilen. Die Substanz ist also als eine isomorphe Mischung von $Na\,O\,Nb\,O_2$ und $2\,Ca\,O\,.\,Nb_2O_5$ im Verhältniss 3 : 1 zu betrachten. Beide diese Substanzen krystallisieren jede für sich in mimetischen Würfeln. Das Calciumsalz ist optisch einaxig, und der mimetische Aufbau des Natriumsalzes ist teilweise gleichartig mit der Mimesie bei diesen mimetischen Würfeln aus der Kalkpyrochlorschmelze.

Das Mineral Dysanalyt aus Kaiserstuhl ist nach KNOP nach der Formel $6\,(RO\,Ti\,O_2)\,.\,RO\,.\,Nb_2O_5$, wo R = Ca, Fe, $^2/_3$ Ce, Na_2, zusammengesetzt. Es ist somit hauptsächlich Metatitanat (Perowskit) und nur in einem untergeordneten Grade ein Niobat. Die Verwandtschaft des Dysanalyts mit den mimetischen Niobaten ist indessen hieraus und aus dem in diesem Aufsatz schon Angeführten so deutlich, dass es mir berechtigt zu sein scheint, für die hier beschriebenen Kunstprodukte den Namen in Verbindung mit den chemischen Zeichen für die Metalle, welche unter den Basen die Hauptrolle in den artificiellen Mineralien spielen, anzuwenden.

Nach der Beschreibung des reinen Kalkpyrochlors und des Na-Ca-Dysanalyts gehe ich somit zu der Schilderung der Synthese von

Eisenoxydhaltigem Kalkpyrochlor und Na-Ca-Fe-Dysanalyt über. Eine Schmelze von 42 gr. Niobsäure, die recht beträchtliche Mengen Eisenoxyd und Manganoxyd, sowie 17 gr. Kalk und 15 gr. Fluornatrium enthielt, wurde in einer Platinaschale bei Porcellanofenhitze verschmolzen. Das Resultat derselben war mit dem Vorhergehenden analog, aber die Oktaëder waren gelbbraun wie der natürliche Pyrochlor, und die in grosser Menge gebildeten Würfel waren schwarz halbmetallisch glänzend und glichen vollständig natürlichen Perowskit- und Dysanalytkrystallen. Auch diese Schmelze war zum grossen Teil von drüsiger Beschaffenheit. In dem Drüsenraume stachen hellbraune, klare, stark lichtbrechende, isotrope Pyrochlorkrystalle von bis zu 5 mm. Kantenlänge hervor (Tafel 3, Fig. 2). Die schwarzen Würfel, zahlreich an der Oberfläche der Schmelze und an den Wänden der Schale, erreichten eine Kantenlänge von 3 mm. (Tafel 3, Fig. 3). Die kompakteren Teile der Schmelze bestanden aus in einer weissen, graupigen Zwischenmasse eingebetteten Körnern von Pyrochlor und Dysanalyt. Ein Teil der

Schmelze war während der Schmelzung über die Kante der Platinaschale hinaus in den Zwischenraum der äusseren Schale (die hinzugesetzt worden war, um die innere Schale zu stützen), gekrochen und war hier in einigen prachtvollen 1—2 mm. grossen, tief granatroten Oktaëdern krystallisirt.

Dünnschliffe der Krystallmasse wurden im Polarisationsmikroskop untersucht (Tafel 2, Fig 2). Die Pyrochlorkrystalle sind verhältnissmässig schwach gefärbt. In dünnen Proben sind die Hexaëder durchsichtig mit tief brauner Farbe und zeigen flammige Auslöschung. Infolge der starken Färbung lässt sich jedoch keine mimetische Struktur beobachten. Diese Krystalle kommen oft in grösseren Oktaëdern eingeschlossen vor und sind gegen diese auch sehr häufig deutlich idiomorph begrenzt. Im Gegensatz zu dem Verhältniss in der eisenfreien Kalkpyrochlorschmelze ist somit *das Dysanalytmineral hier vor dem Pyrochlor auskrystallisirt.*

Das specifische Gewicht der Krystalle dieser Schmelze variirt in demselben Masse wie das der früheren. Die Talliumsilberschmelze verursacht deshalb nur eine unvollständige Separation. Durch Auslesen wurde indessen recht viel reines Material von den beiden Produkten erhalten.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der gelben Pyrochlore.

1) *0.0818* gr. ergaben in Benzol vom spec. Gewichte 0.8804 bei 17° C. einen Gewichtsverlust von *0. 0174*, entsprechend *W. G.* (Vol. Gew.) = *4.139*.

2) *1.2543* gr. ergaben in Benzol vom spec. Gewichte 0.8793 bei 18° C. einen Gewichtsverlust von *0.2520*, entsprechend *W. G.* = *4.377* (Analysenmaterial).

3) Etwas dunkler gefärbte Oktaëder *0.1113* gr. ergaben in Benzol vom spec. Gewichte 0.8771 bei 20° C. einen Gewichtsverlust von *0.0215*, entsprechend *W. G.* = *4.541*.

4) Gelbbraune Oktaëder *2.5964* gr. ergaben in Benzol vom spec. Gewichte 0.8760 bei 21° C. einen Gewichtsverlust von *0.5210* gr., entsprechend *W. G.* = *4.365*.

5) Granatfarbige Oktaëder von der Aussenseite der Platinaschale *0.0881* ergaben in Benzol vom spec. Gewichte 0.8771 bei 20° C. einen Gewichtsverlust von *0.0189*, entsprechend *W. G.* = *4.088*.

Folgende spec. Gewichtsbestimmungen wurden an den schwarzen Würfeln ausgeführt:

1) *0.9422* separirtes und reingelesenes Material ergab in Benzol vom spec. Gewichte 0.8771 bei 20° C. einen Gewichtsverlust von *0.1824* gr., entsprechend *W. G.* = *4.531* (Analysenmaterial).

2) *0.4892* gr. einer anderen separirten und ausgelesenen Fraktion ergaben in Benzol vom spec. Gewichte 0.8804 bei 17° C. einen Gewichtsverlust von *0.1281*, entsprechend *W. G.* = *4.457*.

3) *0.2244* gr. aus der separirten Portion Analysenmaterial der gelben Pyrochlore *(W. G. 4.377)* ausgelesenes Material ergab in Benzol vom spec. Gewichte 0.8793 bei 18° C. einen Gewichtsverlust von *0.0448*, entsprechend *W. G.* = *4.404*.

4) *0.1966* ausgelesene Krystalle aus der Pyrochlorportion 3 (W. G. 4.541) ergaben in Benzol vom spec. Gewichte 0.8782 bei 19° C. einen Gewichtsverlust von *0.0390*, entsprechend *W. G. = 4.427*.

5) Eine aus einer separirten Pyrochlorfraktion ausgelesene Portion Würfel *0.0992* gr. ergab in Benzol vom spec. Gewichte 0.8771 bei 20° C. einen Gewichtsverlust von *0.0200*, entsprechend *W. G. = 4.350*.

Das *Analysenmaterial* der gelben Pyrochlore im spec. Gewichte von *4.377* wurde äusserst fein pulverisirt. *0.3046* gr. wurden mit Ammoniumbisulphat zersetzt, *0.9284* gr. wurden zur Fluorbestimmung angewendet und ergaben *0.0594* gr. $SiFl_4$, entsprechend *4.66* % Fl_2.

			Melekylar-verhältniss	$NaCaNb_2O_5Fl$	Rest
Nb_2O_5	— 0.2135 gr.	= 70.09 %	— 0.262 = 0.244	+	0.018
F_2O_3	— 0.0059 »	= 1.91 »	— 0.012 =	= 3 RO	0.036
Mn_2O_3	— 0.0012 »	= 0.39 »	— 0.003 =	= 3 RO	0.009
CaO	— 0.0508 »	= 16.67 »	— 0.298 = 0.244	+	0.053
Na_2O	— 0.0250 »	= 8.20 »	— 0.132 = 0.122	+	0.010
Fl_2		4.66 »	— 0.122 = 0.122		
		101.92			
$O = Fl_2$		1.95			
		99.97			

Infolge der gelben Farbe der Krystalle muss angenommen werden, dass Eisen und Mangan wenigstens teilweise als Sexquioxyde eingehen. Mit dem Eintritt dieser Oxyde sind die einfachen Relationen der reinen Kalkpyrochlore ganz bedeutend gestört worden. Dies ist um so bemerkenswerther, als das Verhältniss zwischen Kalk und Niobsäure in der Schmelze selbst beinahe dasselbe war, wie in der eisenfreien Schmelze. Man kann indessen vermuthen, dass der Eintritt des Eisens ein Sinken des Schmelzpunktes und der Bildungstemperatur des Pyrochlors in den Dysanalytsubstanzen zur Folge gehabt habe, und dass dadurch das Auftreten der Verbindung $NaCa_2Nb_2O_7Fl$ ermöglicht worden sei.

Durch das Verhältnis der Niobsäure zum Fluor 0.262 : 0.122 ist man indessen auch gezwungen, die Gegenwart einer Quantität fluorfreien Niobates anzunehmen, und diese ist wahrscheinlich unter der Form $2RO . Nb_2O_5$ gegenwärtig, da diese Formel für den in derselben Schmelze gebildeten Dysanalyt gilt. Für diese verschiedenen Verbindungen würde von der Niobsäure, wenn R_2O_3 gleich 3 RO berechnet wird, engagiert sein:

Für $2CaONb_2O_5$	Für $NaCaNb_2O_7Fl$	Für $NaCaNb_2O_6Fl$
Nb_2O_5 — 0.017	0.073	0.171
2	9	20

Unter diesen Voraussetzungen würde der gelbe Ca Fe Pyrochlor zusammengesetzt sein aus:

$$2\,Ca\,O.\,Nb_2O_5 + 9\,(Na\,Ca_2Nb_2O_7Fl) + 20\,(Na\,Ca\,Nb_2O_6Fl)$$

wobei 3 Ca zum Teile durch $\overset{III}{Fe_2}$ ersetzt würde.

Wenn angenommen wird, dass der im Verhältniss zum Fluor überschüssige Natrongehalt als $Na\,ONb\,O_2$ eingeht, und nicht als $Ca\,O$ im Pyroniobat ersetzend, so wird die Relation zwischen den eingehenden Verbindungen

$$23\,(Na\,Ca\,Nb_2O_6Pl) + 12\,(Na\,Ca_2Nb_2O_7Fl) + 3\,(Na\,Nb\,O_3) + 1\,(Ca_2Nb_2O_7).$$

Nimmt man endlich an, dass die Sesquioxyde als freie Oxyde als »feste Lösung» eingehen, vermindert sich die Quantität des Komponenten $Na\,Ca_2Nb_2O_7Fl$ um ungefähr die Hälfte.

Von der Einführung von Eisenoxyd in die Pyrochlorschmelze an ist also die Zusammensetzung der Oktaëder bedeutend komplicierer geworden. Das einfache Molekül $Na\,Ca\,Nb_2O_6Fl$ scheint aber doch noch das herrschende zu sein.

Für die Analyse des *Na-Ca-Fe*-Dysanalyts wurde 0.5113 gr. Substanz im spec. Gew. von 4,531 mit Ammoniumbisulphat dekomponiert. Hieraus erhielt ich:

Nb_2O_5	= 0.3404 gr.	= 66.57	%
Fe_2O_3	= 0.0399 »	= 6.63	»
Mn_2O_3	= 0.0057 »	= 1.11	»
$Ca\,O$	= 0.0655 »	= 12.81	»
Na_2O	= 0.0584 »	= 11.42	»
		98.54	

Der Verlust in der Analyse muss auf der Gegenwart von Fluor beruhren, der wie bei dem Na-Ca-Dysanalyt von mechanisch eingeschlossenem Fluornatrium herrührt. Die Differenz von 100 % 1.46 entspricht 2.51 % Fluor, und ein Äquivalent Natron hierzu macht 4.08 %. Nachdem diese Quantität abgezogen und der Rest auf 100 % berechnet worden ist, ergiebt sich:

		Mol.-verh.
Nb_2O_5	= 70.47 %	— 0.264
Fe_2O_3	= 7.02 »	— 0.044
Mn_2O_3	= 1.18 »	— 0.006
$Ca\,O$	= 13.56 »	— 0.243
Na_2O	= 7.77 »	— 0.125
	100.00	

Die Zusammensetzung des *Na-Ca-Fe*-Dysanalyts zeigt einen deutlichen Anschluss an diejenige des aus derselben Schmelze auskrystallisirten Pyrochlors. Mit dem Verschwinden des Fluors aus dem Molekül ist eine bedeutende Steigerung des Sesquioxydgehaltes eingetreten, während das

Verhältnis Nb_2O_5 : Ca O : Na_2O beim Pyrochlor 0.262 : 0.298 : 0.132 und beim Dysanalyt 0.264 : 0.243 : 0.125 sich nur in geringerem Grade verändert hat.

Das Molekularverhältniss des Dysanalyts giebt:

Na_2O — 0.125	Ca O — 0.243	Fe_2O_3 — 0.050
Nb_2O_5 — 0.125	Nb_2O_5 — 0.122	Nb_2O_5 — 0.016
$Na_2O . Nb_2O_5$	2 Ca O . Nb_2O_5	3 Fe_2O_3 . Nb_2O_5
Ungefähr: /	/	$^1/_8$

Also in runden Zahlen eine isomorphe Mischung der Zusammensetzung

$$16\,Na\,Nb\,.\,O_3 + 8\,Ca_2Nb_2O_7 + 3\,Fe_2O_3\,.\,Nb_2O_5.$$

Infolge der Mängel, die den Analysen der beiden künstlichen dysanalytartigen Substanzen in Bezug auf den Fluorgehalt anhaften, muss es unentschieden bleiben, ob sie Fluor als chemischen Bestandteil enthalten, oder nicht. Im Dysanalyt aus Kaiserstuhl giebt *Knop* »Spuren» von Fluor an. *Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass, ebenso wie der künstliche Pyrochlor isomorph eingemengte Dysanalytsubstanzen enthält, auch die Dysanalytmineralien Substanzen der Zusammensetzung Na Ca Nb_2O_6Fl isomorph aufnehmen können.*

Kalciumcer-Pyrochlor (Koppit) und Dysanalyt. In einer Schmelze von der Zusammensetzung 2 Ca O + Nb_2O_5 (rein) + 3 Na Fl wurde $^1/_3$ des Kalkes gegen ein äquivalentes $Ca\,O_2$ ausgetauscht. Die Schmelze hatte dann die Zusammensetzung 8.6 gr. Ca O + 5.5 gr. $Ce\,O_2$ (rein) + 26.2 gr. Nb_2O_5 (rein) + 12 gr. Na Fl. Die Mischung war recht schwer schmelzbar. Bei der stärksten im L. F. Ofen erreichbaren Hitze, wurde dennoch eine vollständige Schmelzung erzielt.

Nach, wie gewöhnlich, ungestörter Abkühlung im Ofen, nachdem Gas und Gebläse gleichzeitig abgesperrt waren, erhielt ich eine beinahe vollständig krystallinische Masse, die sich leicht von der Platinaschale löste. Sie zeigte mehrere verschiedenartige Krystallisationen: 1) Die blanke Fläche der Schmelze selbst bestand aus einer dünnen Schicht sehr kleiner, hellbrauner, gleichseitiger, triangulärer, eng zusammengeballter Tafeln nebst einem weissen, quantitativ zurücktretenden Cement. Eine jede solche Tafel war indessen eine flache dreiflächige, wie die Flächen des Rhombendodekaëders oder die eines Triakisoktaëders, über der Oktaëderebene stehende Pyramide. Nicht selten sind die Kanten dieser dreiseitigen Pyramide von zwei Ikositetraëderflächen abgestumpft, wodurch die Pyramide regelmässig sechsseitig wird. Die Flächen sind alle parallel den Oktaëderkanten gestreift. Obgleich es behufs Vergleichung mit dem in Rhombendodekaëdern krystallisierenden Koppit aus Kaiserstuhl von Interesse war, die Lage dieser Krystallflächen zu bestimmen, musste dieser Wunsch doch nach einigen Versuchen wegen der Kleinheit der Krystalle und der Schwierigkeit, sie zu isolieren, aufgegeben werden.

2) Die eben beschriebene dynne Schicht kleiner Krystalle wurde von einer grossen Menge pfeilerförmig nach einer krystallographischen Axe ausgezogener, tief braungefärbter, bis zu 6—7 Mm. langer Krystalle getragen. In der Richtung senkrecht gegen die Längsrichtung sind sie unvollständig ausgebildet und zeigen im Querschnitte ein rechtwinkeliges, parallel mit den beiden anderen krystallographischen Axen ausgestrecktes Kreuz.

3) Die Hauptmasse der Schmelze besteht aus mit diesen letzteren gleichartigen Krystallen, aber von etwas kleineren Dimensionen, mehr oder weniger skelettartig ausgebildet, in einer weissen graupigen und amorphen Zwischenmasse eingebettet, welche dem Volumen nach etwa 30 % der ganzen Masse bilden dürfte.

4) An dem Boden der Schmelze, der Platinaschale am nächsten, hat sich eine recht grosse Anzahl kleiner, kubischer, gelbbrauner Krystalle von derselben Struktur wie die gewöhnliche des künstlichen Dysanalyts gebildet: der Würfel aus 6 optisch einaxigen, pyramidalen Krystallindividuen bestehend, von denen jedes eine Würfelfläche als Basis und seine Spitze in dem Centrum des Krystalls hat.

Diese mimetischen Krystalle kommen nur in unmittelbarem Kontakt mit der Platinaschale, nicht in den übrigen Teilen der Schmelze vor. Die isotropen, bedeutend stärker lichtbrechenden und stärker gelbbraun gefärbten Oktaëder sind den Würfeln gegenüber idiomorph ausgebildet und sind somit vor diesen krystallisirt.

Nachdem für die Analyse hinreichende Mengen dieser Schmelze abgenommen waren, wurde das übrige in den Porzellan-Ofen gesetzt und einer langen Erhitzung und langsamen Abkühlung unterworfen. Hierbei schmolz die Masse nur sehr unvollständig. Die charakteristischen oktaëdrischen Wachthumsformen waren in Form und Grösse unverändert erhalten. Mimetische Würfel hatten sich jetzt auch an der Oberfläche der Schmelze gebildet. Ausserdem war die Farbe der Schmelze dadurch, dass die vorher schwarzbraunen Oktaëder matt braungelb geworden waren, heller geworden.

Da die Schmelze keine anderen Stoffe als Oxyde von Natrium, Calcium, Cerium, Niobium und Fluor enthielt und gewiss von Eisen frei war, so muss die Farbe, welche bei den im L. F. Ofen dargestellten Produkten die gerade für die natürlichen Pyrochlore charakteristische Nuance von braun hatte, von dem Cer herrühren, ein Verhältnis, das deshalb von ganz besonderem Interesse ist, weil die Ceriumsalze und die Oxyde des Cers farblos oder nur schwach gelbfarbig sind.

Von den Produkten dieser Schmelze sind nur die dunkelbraunen Oktaëder näher untersucht worden.

Das specifische Gewicht wurde an *1.7059* gr. ausgelesenen Krystallen bestimmt, die in Benzol vom spec. Gewicht 0.8993 bei 18° C. einen Gewichtsverlust von *0.3316* gr., entsprechend $W.\ G. = 4.524$, ergaben.

Zur chemischen Analyse wurden 0.6164 gr. mit saurem Ammoniumsulphat zersetzt, und für die Fluorbestimmung wurden *1.0764* angewendet, die

nach der Methode FRESENIUS' 0.0460 gr. Si Fl_4, ensprechend 3.12 % Fluor ergaben.

			Mol.-verh.	$NaCaNb_2O_6Fl$	Rest
Nb_2O_5	— 0.4082 gr. =	66.22 %	0.248	0.164	0.084
Ce_2O_3	— 0.0730 » =	11.84 »	0.036		0.036
CaO	— 0.0791 » =	12.83 »	0.230	0.164	0.066
Na_2O	— 0.0417 » =	6.77 »	0.109	0.082	0.027
Fl_2	— 0.0336 » =	3.12 »	0.082		
		100.79 »			
	$O = Fl_2$ =	— 1.31 »			
		99.48 »			

Von dem »Rest» wird berechnet:

Na_2O	0.027	CaO	0.066	Ce_2O_3	0.036
Nb_2O_5	$0.027 = 9$	Nb_2O_5	$0.033 = 11$	Nb_2O_3	$0.024 = 8$
Na_2O .	Nb_2O_5	$2\,CaO$.	Nb_2O_5	$3\,Ce_2O_3$.	$2\,Nb_2O_5$

Sonach ungefähr:

$$2(NaCaNb_2O_6Fl) + 2(Na_2O . Nb_2O_5) + 2(2\,CaO . Nb_2O_5) + 3\,Ce_2O_3 . 2\,Nb_2O_5$$

Man braucht daher nicht anzunehmen, dass die Verbindung $NaCa_2Nb_2O_7Fl$ in dieser Pyrochlorsubstanz, deren Schmelzpunkt relativ hoch liegt, vorhanden sei.

Interessant ist die isomorphe Einmishung der Dysanalytverbindung $Na_2O . Nb_2O_5 + 2\,CaO . Nb_2O_5 + 3\,Ce_2O_3 . 2\,Nb_2O_5$ (vergl. die Formel des Na-Ca-Fe-dysanalyts) in die Pyrochlorsubstanz, zumal wenn man den Umstand in Betrach zieht, dass Dysanalyt beim Erstarren in den am schnellsten abgekühlten Partieen der Schmelze, d. h. denjenigen, die der sehr gut wärmeleitenden Platinawand am nächsten waren, auskrystallisiert ist.

Uranpyrochlor (Hatchettolith).

Das Vorhandensein einer Pyrochlorvarietät (Hatchettolith), in welcher ungefähr $^1/_3$ von dem Kalke durch Uranoxydul ersetzt worden war, schien mir die Synthese eines reinen, kalkfreien Uranpyrochlors zu ermöglichen. Eine Schmelze wurde aus 2.9 gr. Uranoxyduloxyd, 1.3 gr. Niobsäure (rein) und 5 gr. Fluornatrium zusammengesetzt. Das Verhältniss zwischen dem Uranoxydul und der Niobsäure war somit etwa $2\,UO_2 : Nb_2O_2$. Die Mischung, in dem L. F. Ofen erhitzt, ergab nur undeutliche Resultate. Beim Brennen im Porzellanofen erhitzt, war die Masse der Schmelze in pomeranzenfarbigen, undeutlich ausgebildeten Krystalltafeln angeschossen. Daneben kamen zahlreiche oktaëdrische Krystalle eingestreut vor,

bisweilen mit stufenförmigem Aufbau der Oktaëderflächen und von einer tief braunroten Farbe. Die Krystalle sind isotrop und sehen krystallisirtem Uranoxydul ähnlich. Schon eine specifische Gewichtbestimmung der Substanz zeigt indess, dass man es nicht mit krystallisirtem Uranoxydul zu thun hat.

0.4620 gr. von den grössten Krystallen gab in Benzol vom specifischen Gewicht 0.8771 bei 20° C. den Gewichtsverlust 0.0786, entsprechend *W. G.* = *5.156*.

0.315 gr. von dem feinsten Krystallpulver ergab in Benzol vom specifischen Gewicht 0.8804 bei 17° C. den Gewichtsverlust 0.0531, entsprechend *W. G.* = *5.173*.

Zum Zweck der Analyse wurde 0.3069 gr. äusserst fein pulverisirtes Material mit Ammoniumbisulphat dekomponiert. Aus der grünen, folglich uranoxydulhaltigen Sulphatschmelze wurden gewonnen:

		In %	Mol. verh.
Nb_2O_5	— 0.1864 gr.	= 60.73 »	— 0.227 = 9×0.0252
UO_2	— 0.0880 »	= 28.67 »	— 0.106 = 4×0.0265
Na_2O	— 0.0330 »	= 10.78 »	— 0.175 = 7×0.0250
		100.18 »	

Proben auf Fluor sind mit negativem Resultat angestellt worden.

Dem Molekularverhältniss nach ist die Substanz somit zusammengesetzt aus

$$7\,(Na_2O \,.\, Nb_2O_5) + 2\,(2UO_2 \,.\, Nb_2O_5)$$

Obgleich sich die Substanz somit ihrer Krystallform und ihrem optischen Charakter nach zu den Pyrochlormineralien stellen lässt, ist sie in chemischer Hinsicht mit Dysanalyt auf die gleiche Linie zu stellen.

HILDEBRAND hat Isomorphieverhältnis zwischen UO_2 und ThO_2 (31) nachgewiesen.

Infolge dessen ist dieser Uranpyrochlor insofern von besonderem Interesse, als er eine Andeutung darüber zu geben vermag, auf welche Weise die Thorerde, die in den natürlichen Pyrochloren bisweilen in einer Menge von bis zu 7 % (Pyrochlor aus *Miask*) vorhanden ist, chemisch gebunden vorkommt.

Der natürliche, uranreiche Pyrochlor Hatchettolith ist indess nach ALLEN ein wasserhaltiges Tantaloniobat, hauptsächlich aus Calcium und Uran bestehend, mit nur sehr kleinen Mengen (eine Bestimmung ergab 1.37 %) von Natron. Die chemische Zusammensetzung wird durch die Formel $R_2(Nb, Ta)_2O_7 + 2R(Nb\,Ta)O_6 + 4H_2O$ vertreten, ist aber nach ALLEN ein blosses Umwandlungsprodukt einer ursprünglich wasserfreien, uranreichen Pyrochlorvarietät.

Mikrolith.

Um dieses Mineral herzustellen habe ich dieselbe Methode zu befolgen versucht wie bei den Synthesen der übrigen Pyrochlormineralien. Die Versuche haben jedoch im Allgemeinen nicht den erwünschten Erfolg gehabt. Eine Mischung der Zusammensetzung $2\,CaO\,.\,Ta_2O_5$ mit 2 bis 3 Molekülen Fluornatrium schmilzt ziemlich leicht bei Weissglühhitze, aber nach ungestörter Abkühlung im L. F.-Ofen weist die Schmelze nur undeutliche Krystallisationen, aus stark doppelbrechenden Tafeln und stabförmigen, kreuzweise und zwillingsartig zusammengewachsenen Krystallen bestehend, auf. Bei einem Experiment wurden jedoch, an die Unterseite des Tiegeldeckels angeheftet, wo etwas von der Schmelze kleben geblieben war, ein paar kleine, sehr regelmässig ausgebildete, farblose und stark lichtbrechende Oktaëder gewonnen. Diese Krystalle wurden leider nicht aufbewahrt, und es ist mir später nicht mehr gelungen solche zu bekommen.

Eine Schmelze von der oben erwähnten Zusammensetzung, die der Erhitzung im Porzellanofen ausgesetzt worden war, bestand aus einer Menge zwillingsartig zusammengewachsenen Krystalltafeln. Es war der gewöhnliche mimetische Aufbau, aber nach einem neuen Typus und unvollständig ausgebildet. Drei quadratische, optisch einaxige Krystalltafeln etwa 0.5 mm. gross, durchsetzen einander in der Weise, dass die Basisflächen und die drei optischen Axen gegen einander senkrecht sind (siehe die untenstehende Figur).

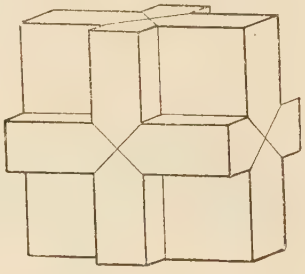


Fig. 23.
Zwillingsartiger Aufbau der tetragonalen Mikrolitdysanalytkrystalle.

Die Krystalltafeln sind als tetragonale Krystalle und der Zwillingsplan als eine Pyramidenfläche erster oder zweiter Ordnung aufzufassen. Im ersteren Falle führt die Annahme zu dem Axenverhältniss 1 : 1 : 0.70711, im letzteren zu 1.: 1 : 1. Infolge dieser Beschaffenheit zeigen Dünnschliffe von der Krystallmasse in grosser Menge kreuzförmig zusammengewachsene, ziemlich stark lichtbrechende und stark doppelbrechende, schmale Leisten mit Andeutung von der Längsrichtung paralleler Spaltbarkeit. Die Leisten sind senkrecht gegen einander orientiert. Die Begrenzung zwischen den Individuen ist häufig krummlinig und uneben, bisweilen aber geradlinig und den rechten Winkel halbirend. Im Inneren dieses letzteren

wird Substanz von derselben Lichtbrechungsfähigkeit beobachtet, jedoch sehr schwach, oft nicht merkbar doppelbrechend (Tafel 1. Fig. 1 u. 2). In diesem Falle zeigt sich ein einaxiges Axenbild mit der optischen Axe winkelrecht gegen die tafelförmige Fläche heraustretend. Die Doppelbrechung ist negativ, und in Übereinstimmung damit sind die streifenförmigen Schnitte stets die Richtungen der kleineren optischen Elasticität.

Der mimetische Aufbau stimmt somit auch mit der Mimesie der optisch negativen Dysanalytsubstanzen der Niobsäure überein, aber die Zwillingsgrenzen verlaufen nicht durch die Kanten des Würfels sondern nur durch die Diagonalen der Würfelflächen, wie bei dem aus optisch zweiaxigen Individuen aufgebauten Perowskitkrystalle, der auf Seite 00 abgebildet ist.

Ausser aus diesen Krystallen besteht die Schmelze aus einer schwach lichtbrechenden Zwischenmasse von teils isotropen Krystallskeletten, teils schwach doppelbrechenden Aggregaten. Ausserdem kommen spärliche stark lichtbrechende, isotrope Körner vor, die einer mikrolithartigen Substanz angehören müssen, die jedoch nicht näher haben untersucht werden können. Bei einem Versuch, wo eine stark schwefelsäurehaltige Tantalsäure zur Verwendung kam, waren die entstandenen Zwillingskrystalle tiefblau gefärbt [1].

Einer von den vielen angestellten Versuchen, die die Herstellung von Mikrolith bezweckten, wurde in der Weise ausgeführt, dass Kalk und Tantalsäure im Pyroverhältniss gemischt und ohne Flussmittel auf einen Platinadeckel placiert wurden, der sich in einem durch zwei kleine auf einander gestülpte Platinaschalen gebildeten verschlossenen Raum befand. Auf den Boden der unteren Schale wurden ein paar gr. Fluornatrium hineingelegt, und das Ganze, das möglichst dicht geschlossen worden war, wurde in den Gebläseofen hineingestellt und eine lange Zeit hindurch stark erhitzt. Die Absicht war zu ermitteln, ob der Dampf von dem Fluornatrium imstande sei, das Calciumtantalat in Mikrolith »pneumatolytisch» umzuwandeln. Nach langwieriger Einwirkung war die Tantalsäuremischung krystallinisch geworden, aber die Hauptmasse war doppelbrechend. Die Oberfläche der Mischung bestand dagegen aus zierlichen Krystallskeletten von isotroper, stark lichtbrechender Substanz (siehe die Figur). Wie die Versuche angeordnet worden sind, haben sie hauptsächlich eine dem Mikrolith entsprechende dysanalytartige Substanz ergeben. Es scheint mir wahrscheinlich, dass durch einige Veränderungen des Verfahrens beim Schmelzen Mikrolith sich herstellen lassen werde.

Aus Analogien von dem Verhalten der Pyrochlorsubstanzen lässt sich vermuten, dass die günstigen Bedingungen für die Synthese des Mikro-

[1] Ohwohl reine Tantalsäure bei Reduktion mit Zink in salzsaurer Lösung nicht die kräftige Blaufärbung ergiebt, die bei einer derartigen Probe die Niobsäure und die Titansäure charakterisiert, ist es jedoch wahrscheinlich, dass die Tantalsäure ein ebensolches blaues Oxyd hat, wie es unter anderen Reduktionsbedingungen gewonnen werden kann.

liths schnelle Abkühlung und Krystallisation einer wenig basichen Schmelze und zvar bei hoher Temperatur sind.

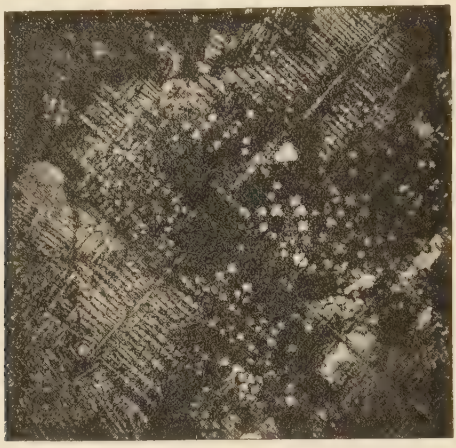
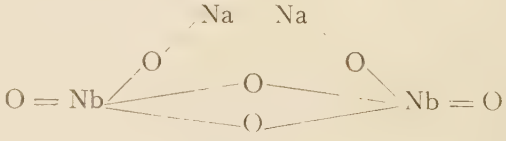


Fig. 24.
Wachsthumsformen von dem Mikrolith. Vergrösserung 20 ×.

Chemische Konstitution
der Phyrochlor- und Dysanalytmineralien.

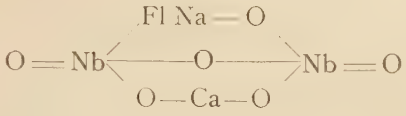
Den Ausgangspunkt für die Beurteilung hierhergehöriger Fragen liefern die Alkalisalze der Metallsäuren und die Zusammensetzung des einfachen Kalkpyrochlors. Bei einem Vergleich zwischen H. ROSE's in Wasser löslichem und daraus mit 7 Molekülen Wasser auskrystallisierendem, leicht dekomponierbarem Natriummetaniobat $Na_2O \cdot Nb_2O_5$ einerseits und meinem bei hoher Temperatur krystallisierenden Salz von derselben Formel sowie JOLY's Salz $K_2O \cdot Nb_2O_5$ andrerseits, von denen die beiden letzteren nur mit grosser Schwierigkeit von den stärksten Säuren angegriffen werden, ist es klar, dass ROSE's Salz und die beiden letztgenannten nicht die gleiche Konstitution haben können. Wenn für ROSE's Niobat die bei analogen Metasalzen übliche Konstitutionsformel $Na-O-Nb\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ angesetzt wird, lässt sich für JOLY's Salz sowie für das meinige die ebenfalls einfache aufstellen:



Diese Formel wird gestützt durch die Zusammensetzung des ein-

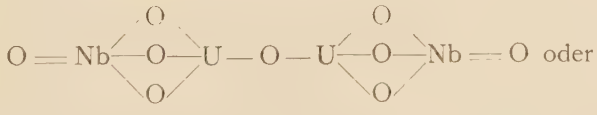
fachen Pyrochlors und die für dasselbe infolgedessen wahrscheinlich anzusetzende Konstitutionsformel

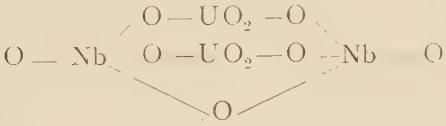
$$Na\,Ca\,Nb_2O_6\,Fl$$



Es ist jedoch sehr gut möglich, dass die wirkliche Formel für den Kalkpyrochlor eine Multipel von der einfachsten ist. Verschiedene Umstände, wie z. B. das Vorkommen des Uranpyrochlors mit der Zusammensetzung $7\,Na_2O\,.\,4\,UO_2\,.\,9\,Nb_2O_5$ sowie der Salze $3\,R_2O\,.\,4\,Nb_2O_5$, $Na_2O\,.\,3\,TiO_2$, $2\,BaO\,.\,3\,TiO_2$ und $SrO\,.\,3\,TiO_2$, die möglicherweise sämtlich zu diesen durch grosse chemische Widerstandsfähigkeit charakterisierten und mit der Perowskit-Pyrochlor-Gruppe krystallographisch verwandten Tantalaten, Niobaten und Titanaten gehören, deuten darauf hin, dass die einfachsten Formeln für diese Substanzen vielleicht vervielfältigt werden müssen. Bis man eine sicherere Einsicht in die chemische Konstitution dieser Substanzen gewonnen hat, empfiehlt es sich einstweilen als eine »working hypotesis» in diesem Abschnitt die einfachste Konstitutionsformel zu gebrauchen. In Übereinstimmung mit der hier angesetzten Konstitutionsformel für $Na_2O\,.\,Nb_2O_5$ lässt sich also das Pyro- und Ortoniobat z. B. folgendermassen schreiben:

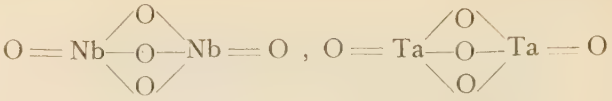
worin das Calcium durch andere zweiwertige Radikalen z. B. Fe, UO oder durch zwei einatomige, Na_2, ersetzt werden kann. Die Formel für das Uranniobat in dem künstlich hergestellten Hatchettolith lässt sich schreiben entweder



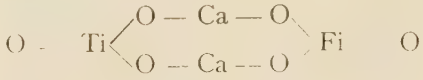


welch letztere Formel mit der Formel für das Calciumniobat analog ist. Interessant ist dabei, dass beim Eintreten von 4 Na in das Molekül (siehe die Herstellung von $2\,Na_2O\,.\,Nb_2O_5$) letzteres gespalten wird, worauf nur leicht dekomponierbare Salze übrig bleiben. Falls die Beobachtung KNOP's von dem Vorkommen regulärer und optisch anomal krystallisirter

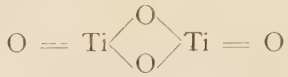
Niobsäure richtig ist, wird man dazu geführt, für die Metallsäuren die analogen Formeln anzusetzen:



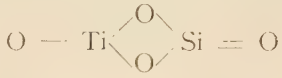
In analoger Weise liesse sich die Konstitution der Titanate folgendermassen ausdrücken



und die der Titansäure, Rutil



wodurch ihre krystallographische Übereinstimmung einerseits mit Zirkon

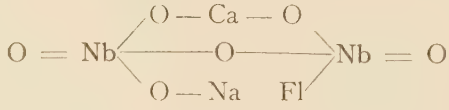


und andrerseits mit Tapiolith

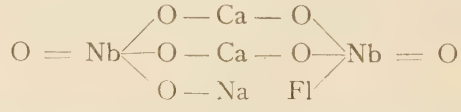
sich erklären liesse.

Wie wir sehen werden, schliesst sich das Rutil auch hinsichtlich seiner krystallographischen Konstanten an die mimetischen Perowskit- und Dysanalytmineralien an.

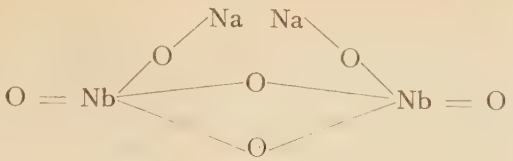
Die Formel des Kalkpyrochlors



zeigt die Möglichkeit des Eintretens von noch einer CaO Gruppe in das Molekül



was in der kalkreichen Schmelze bei niedrigerer Temperatur stattfinden zu können scheint. Scheidet aus diesem Molekül Na Fl aus, bleibt das mimetisch krystallisierte Calciumpyroniobat übrig. Zur Erzeugung des Moleküls



ist dagegen der weniger einfache Reaktionsprocess erforderlich: Ausscheiden der Gruppe Fl — Ca — O — die durch Na — in dem ursprünglichen Kalkpyrochlor ersetzt wird.

Über die Natur der anomalen Doppelbrechung

bei den Perowskit- und Dysanalytsubstanzen.

Aus den angeführten Beispielen ist es klar, dass TSCHERMAK's Bezeichnung *Mimesie* für die hier besprochenen optischen Anomalien ganz zutreffend ist. In der Mehrzahl der Fälle, namentlich bei den unvollständig ausgebildeten Wachsthumsformen, ist ein zwillingsartiger Aufbau des geometrisch regulären Krystalles direkt wahrnehmbar, und das Zusammenwachsen unterliegt einfachen Zwillingsgesetzen. Ein Unterschied in der Mimesie bei dem Perowskit und den als Dysanalytsubstanzen bezeichneten Salzen der Niob- und Tantalsäure besteht darin, dass bei dem ersteren Mineral die einfachen Individuen optisch zweiaxig und ausserdem ihrerseits anomal doppelbrechend und aus einer grossen Anzahl optisch einheitlicher Krystallindividuen zusammengesetzt sind, während dagegen die Dysanalytsubstanzen optisch einaxig und einfach mimetisch gebaut sind. Beiden Gruppen ist gemeinsam, dass die Zwillingsgrenzen erster Ordnung mit der Rhombendodekaëderebene zusammenfallen, jedoch nicht vollständig, sondern in der Weise, dass die Zwillingsgrenzen durch das Centrum des Krystalles und entweder durch die Kanten des Würfels oder durch die Diagonalen der Würfelfläche laufen. Im ersteren Falle besteht der Krystall aus 6, im letzteren aus 12 verschiedenen einfachen Individuen. Bei dem Perowskit kommt es ausnahmsweise und bei den Salzen $Ca_2 Nb_2 O_7$ und $Ca_2 Ta_2 O_7$ in der Regel vor, dass die Zwillingsgrenzen mit den Ebenen der krystallographischen Axen zusammenfallen, so dass der Würfel in 8 einfache Individuen zerlegt wird. Unter der Voraussetzung, dass diese Grenzebenen zwischen den einfachen Individuen der mimetischen Komplexe Krystallflächen vertreten, erhält man in den einzelnen Fällen das Axenverhältnis 1 : 1 : 0,70711.

Zwischen zweifellos einfachen Zwillingsbildungen und dem vollendeten mimetischen Aufbau sind mehrere Übergangsstufen im Vorhergehenden beschrieben worden. Das Toriumniobat kommt teils als einfache rhombische Nadeln, teils in kniefömigen, beinahe rechtwinkligen Zwillingen, teils in Komplexen von kubischem Aussehen, aus zwei oder vier Individuen

nach Rhombendodekaëderflächen zusammengewachsen vor. Die Krystallbildungen der zum Mikrolith gehörigen Dysanalytsubstanz liessen sich ebenso gut als tetragonale »Durchkreuzungszwillinge» wie als unvollendete, mimetisch reguläre Krystalle bezeichnen, und das Gleiche gilt auch von den Wachsthumsformen des Perowskits. Diese stehen jedoch den vollendeten Mimesiebildungen in jeder Hinsicht nahe. Daraus folgt in Bezug auf die auf so vielfache Weise gedeuteten optischen Anomalien des Perowskits, dass sie wirklich mimetischer Natur sind, also durch den zwillingsartigen Aufbau des Krystalles aus Krystallindividuen von niedrigerer Symmetrie erzeugt sind. Die Perowskit- Dysanalytsubstanzen sind sehr gute Beispiele für die Anwendbarkeit der MALLARD'schen Hypothese zur Erklärung von wenigstens einem Teil der Erscheinungen, die unter der Bezeichnung »optische Anomalien» zusammengefasst worden sind. Dabei dürfte es jedoch nöthig sein hervorzuheben, dass die MALLARD'sche Hypothese die Möglichkeit von Dimorphie und Enantiotropie bei diesen Substanzen, d. h. die Fähigkeit bei irgend einem hohen Temperaturgrade in auch physikalisch reguläre Krystallform überzugehen, keineswegs auszuschliessen braucht. Ebensowenig schliesst die MALLARD'sche Hypothese die Annahme von Spannungen innerhalb der mimetischen Krystalle aus. Die Wirkung solcher Spannungen bekundet sich bisweilen in modifizierten Doppelbrechungserscheinungen (z. B. undulöser Auslöschung) bei den hier zur Sprache gekommenen Substanzen.

Bei Erhitzung des mimetischen Salzes $NaNbO_3$ dekrepitierte dieses teilweise, und die Krystalle wurden in feinfädige Prismen mit energischer Doppelbrechung gespalten. Dass sich indess die mimetischen Erscheinungen bei dem Perowskit und den Dysanalytsubstanzen nicht als blosse Spannungserscheinungen oder als »hervorgerufen durch Änderung der ursprünglichen Gleichgewichtslagen beim Wachsthum der Krystalle» erklären lassen, dürfte auf der Hand liegen. Die Mineralien der Perowskit-Pyrochlorgruppe und die hergestellten zahlreichen mimetischen Salze von Titansäure, Niobsäure und Tantalsäure zeigen uns dagegen eine Gruppe von Substanzen, die im Allgemeinen rhombisch oder quadratisch krystallisieren, in ihren Winkelwerthen mit dem regulären Krystallsystem sehr nahe übereinstimmen und eine unverkennbare Neigung aufweisen, durch polysynthetische Zwillingsbildung mimetisch reguläre Krystalle zu erzeugen. Die chemisch und atomistisch analogen und mit dem Perowskit und den Dysanalytsubstanzen isomorphen Mineralien der Pyrochlorgruppe haben vollständig reguläre Symmetrie, eine Thatsache, die die enge krystallographische Verwandtschaft zwischen diesen mimetisch regulären Krystallformen und den wirklich regulären noch deutlicher bezeugt. Bei einem Blick auf die Krystallkonstanten der natürlichen rhombischen und tetragonalen Niobate und Tantalate tritt die Annäherung an das reguläre Axenverhältnis 1 : 1 : 1 oder an 1 : 1 : 0,70711 deutlich hervor.

Aus DANA's Mineralogy »sixth edition» erhält man durch ein Paar Umschreibungen

Fergusonit	$(Y, Er, Ce)(Nb, Ta)O_4$	$a : b : c = 1$	$: 1 : 2 \times 0.7322$
Sipylit	$Er\,Nb\,O_4$	$a : b : c = 1$	$: 1 : 2 \times 0.7384$
Columbit	$(Fe, Mn)(Nb\,Ta)_2\,O_6$	$a : b : c =$	$0.8285 : 1 : 0.8898$
Skogbölit	$Fe\,Nb_2\,O_6$	$a : b : c =$	$0.8170 : 1 : 0.6511$
Tapiolit[1]	$Fe(Nb, Ta)_2\,O_6$	$a : b : c =$	$1 : 1 : 0.6464$
Yttrotantalit	$\overset{II}{R_2}\,\overset{III}{R_3}(Ta, Nb)_4\,O_{15}$	$a : b : c =$	$^1/_2 \times 1.0822 : 1 : 1.1330$
Samarskit	$\overset{II}{R_3}\,\overset{III}{R_2}(Nb, Ta)_6\,O_{21}$	$2a : b : 2c =$	$1.0912 : 1 : 1.0356$
Ånnerödit	Pyroniobat von Yttrium	$a : b : c =$	$0.8257 : 1 : 0.8943$
Hjelmit	$4\,R\,O.\,3\,Ta_2\,O_5$ (?)	$2a : b : c =$	$0.9290 : 1 : 1.0264$
Aeschynit	$\overset{III}{R_2}Nb_4O_{13}\overset{III}{R_2}(Ti, Th)_5O_{13}$	$2a : b : c =$	$0.9732 : 1 : 0.6737$
Polymignit	$R((Nb, Ta)O_3)_3\,5\,\overset{III}{R}((Ti, Zr)O_3)_3$	$2c : b : a =$	$1.0242 : 1 : 0.7121$
Euxenit	$\overset{III}{R}(Nb\,O_3)_3 . \overset{III}{R_2}(Ti\,O_3)_3 . {}^3/_2\,H_2O$	$a : b : c =$	$0.364 : 1 : 0.303$
Polykras	$\overset{III}{R}(Nb\,O_3)_3 . 2\overset{III}{R_2}(Ti\,O_3)_3 . 3\,H_2O$	$a : b : c =$	$0.3462 : 1 : 0.3124$

Mit Ausnahme von der *Columbit-Tantalitgruppe* und *Ånnerödit,* vielleicht auch von *Euxenit* und *Polykras* zeigen die übrigen 8 Mineralien eine auffallende Annäherung der Krystallkonstanten an das Verhältnis 1 : 1 : 1 oder an 1 : 1 : 0.70711. Es ist hier verlockend, die MALLARD'sche Hypothese über die Möglichkeit von Isomorphie zwischen ungleichwertigen aber krystallographisch beinahe gleichen Richtungen desselben Krystalles anzuwenden. Man muss es für mehr als einen blossen Zufall ansehen, dass optische Anomalien dann auch so häufige Erscheinungen unter den bei hohen Temperaturen krystallisierten Salzen von der Niobsäure und der Tantalsäure sind.

Zusammensetzung der natürlichen Pyrochlore.

Obwohl es mir nicht gelungen ist, durch meine bis jetzt ausgeführten Synthesen einen sicheren Einblick in die Rolle zu gewinnen, die die Sesquioxyde und die vorwiegend elektropositiven Bioxyde in den Pyrochlormineralien spielen, und obwohl die recht zahlreichen Pyrochloranalysen, namentlich was den Gehalt von Niobsäure, Titansäure, Zirkonerde und Fluor betrifft an grosser Unsicherheit leiden, und ausserdem die gewöhnlich geringe, trotzdem aber als Substituent gewichtige Wasserquantität die Unsicherheit der Deutungen noch vermehrt, dürfte es doch von Interesse sein, die Mineralien von den beim Studium der nahe verwandten Kunstprodukte gewonneren Gesichtspunkten aus ins Auge zu fassen.

[1] Mit *Tapiolit* zeigt *Rutil* eine sehr grosse krystallographische Übereinstimmung.

Pyrochlor aus Fredriksvärn. Von den bis jetzt ausgeführten Analysen von Pyrochlor aus diesem Fundort ist die folgende von RAMMELSBERG die ausführlichste:

	In %	Mol.-verh.	$NaCaNb_2O_6Tl$	$CaTiO_3$	
Nb_2O_5	— 47.13 »	— 0.177	= 0.144		+ 0.033
TiO_2	— 13.52 »	— 0.166		= 0.166	
Ce_2O_3	— 7.30 »	— 0.022			= 0.022 R_2O_3
FeO	— 10.03 »	— 0.140			
CaO	— 16.13 »	— 0.289	0.434 = 0.144	+ 0.166	+ 0.120
MgO	— 0.19 »	— 0.005			
Na_2O	— 4.20 »	— 0.068	= 0.144		
Fl_2	— 1.39 »	— 0.076			
H_2O	— 2.90 »	— 0.077			
	102.60 »				

Sehen wir von der Bedeutung des Wassergehaltes, die unbekannt ist, ab, lässt sich dieses Mineral als eine an Metatitanat (Perowskit) besonders reiche Pyrochlorart auffassen. Wenn mann den Ce_2O_5-Gehalt, 0.022, dem Niobsäurenrest 0.033 äquivalent setzt, ist die überschüssige Menge der positiven Oxyde RO so gross, dass das Verhältnis zwischen $NaCa_2Nb_2O_7Fl$ und $NaCaNb_2O_6Fl$ gleich 5 : 1 wird.

In diesem eisenreichen Pyrochlor sind somit den Pyrochlormolekülen $NaCa_2Nb_2O_7Fl$ zahlreicher als $NaCaNb_2O_6Fl$ vertreten.

RAMMELSBERG hat die Formel

$$NaFl + \left\{\begin{matrix} R_2Nb_2O_7 \\ RTiO_3 \end{matrix}\right\}$$

Pyrochlor aus Brevik. Auch diese Varietät ist am ausführlichsten von RAMMELSBERG (1871) chemisch untersucht worden:

	In %	Mol.-verh.	$NaCaNb_2O_6Fl$	$CaTiO_3$		$2RO \cdot Nb_2O_5$
Nb_2O_5	— 58.27 »	— 0.218	= 0.184			+ 0.034
TiO_2	— 5.38 »	— 0.066		= 0.066		
ThO_2	— 4.96 »	— 0,019			= 0.019	
Ce_2O_3	— 5.50 »	— 0.017			= 3RO = 0.051	0.091 = 2×0.034
FeO	— 5.53 »	— 0.077				+ 0.025
CaO	— 10.93 »	— 0.196	0.273 = 0.184	+ 0.066	+ 0.023	
Na_2O	— 5.31 »	— 0.086				
Fl_2	— 3.75 »	— 0.098	0.184 = 0.184			
H_2O	— 1.53 »	— 0.085				
	101.16 »					

In diesem Brevikpyrochlor ist somit das Molekül Na Ca Nb_2O_6Fl das herrschende. Wenn der Überschuss der Oxyde RO nach der Berechnung von RO $Ti O_2$ und 2 RO. Nb_2O_5 als $Na Ca_2Nb_2O_7Fl$ eingehend betrachtet wird, ist das Verhältniss zwischen $Na Ca Nb_2O_6Fl$: $Na Ca_2Nb_2O_7Fl$ ungefähr 7 : 1.

RAMMELSBERG hat die Formel $4 Na Fl + \left\{\begin{matrix} 5 R Nb_2O_6 \\ 2 R (Ti, Th)O_3 \end{matrix}\right\}$

Pyrochlor aus Miask.

RAMMELSBERG's Analyse (1871) ergab:

	In %	Mol.-verh.		$NaCaNb_2O_6Fl$	$CaOTiO_2$		$2RO . Nb_2O_5$
Nb_2O_5	= 53.19 »	0.199	=	162			+ 37
$Ti O_2$	= 10.47 »	127			= 127		
$Th O_2$	= 7.56 »	29			= RO = 29	92 =	2×37
Ce_2O_3	= 7.00 »	21			= 3 RO = 63		+ 18
Fe O	= 1.84 »	26					
Ca O	= 14.21 »	254	0.285 =	162	+ 123		
Mg O	= 0.22 »	5					
Na_2O	= 5.01 »	81					
(Fl_2 ber.	= 3.07) »	81	0.162 =	162			
H_2O	= 0.70						
	103.27						

Ebenso wie der Brevikpyrochlor ist der Pyrochlor aus Miask hauptsächlich $Na Ca Nb_2O_6Fl$ und $Ca Ti O_3$ (4 : 3). Nur etwa $^1/_9$ des für Pyrochlor charakteristischen Niobates hat die Zusammensetzung $Na Ca_2Nb_2O_7Fl$.

RAMMELSBERG stellte die Formel $4 Na Fl + \left\{\begin{matrix} 5 R Nb_2O_6 \\ 4 R (Ti, Th)O_3 \end{matrix}\right\}$ auf.

Pyrochlor aus Kaiserstuhl (Koppit).

Die chemischen Untersuchungen dieser Pyrochlorvarietät sind bisher wenig übereinstimmend gewesen. BROMEIS fand Molybdensäure 1.43 %, 10 % thoserdhaltige Ceroxyd, 2.37 % Natron und 1.16 % Fluor. KNOP (37) (1871) fand 10 % Ceroxyd, 11.75 % Natron + Kali und 1.85—1.05 % Fluor. Endlich wies BAILEY 1886 in diesem wegen der Abwesenheit von Titansäure mit dem besonderen Namen *Koppit* bezeichneten Pyrochlormineral aus *Kaisterstuhl,* einen Gehalt von 0.52 % Titansäure, 3.39 % Zirkonerde, 7.09 % Ceroxyd, einen normalen Gehalt von Alkali, (Summa 5.26 %), aber nur Spuren von Fluor nach.

RAMMELSBERG berechnete 1895 aus KNOP's Analyse, nachdem er vom Natrongehalt die Quantität 3.80 %, entsprechend dem Überschuss in der Analyse, abgezogen, die Formel

$$\left\{\begin{matrix} \overset{\text{I}}{3\,R\,Fl} \\ \overset{\text{I}}{R_4\,Nb_2\,O_7} \\ \overset{\text{II}}{6\,R_2\,Nb_2\,O_7} \end{matrix}\right\}$$

Zur Zeit ist es unmöglich, hinsichtlich der Zusammensetzung dieser Pyrochlorvarietät eine wahrscheinlichere Ansicht auszusprechen.

Pyrochlor aus Alnö.

Von diesem Pyrochlormineral habe ich schon früher? (1893) zwei Analysen angegeben und will hier eine dritte mitteilen.

Die beiden früheren haben die Zusammensetzung:

I. *Titanhaltiger Alnöpyrochlor:*

	In %	Mol. verh.		$Na\,Ca\,Nb_2\,O_7\,Fl$	$Ca\,Ti\,O_3$	RO
Nb_2O_5	— 58.83	0.220		= 0.220		
$Ti\,O_2$	— 3.70	0.045			= 0.045	
$Zr\,O_2$	— 2.90	0.024	0.026			= 0.026
$Th\,O_2$	— 0.41	0.002				
Ce_2O_3	— 3.99	0.012				= 3 RO = 0.036
$Fe\,O$	— 4.20	0.058	0.358	= 0.228	+ 0.045	+ 0.085
$Ca\,O$	— 16.75	0.300				0.147
Na_2O	— 3.44	0.056	Na Fl			
K_2O	— 1.41	0.015				
H_2O	— 0.78	0.043	0.228	= 0.228		
Fl_2	— 4.34	0.114				
	100.75					

Der Überschuss von RO ist recht bedeutend 0,147, d. h. etwa $^7/_{11}$ der Menge RO, die zur Formel Na Ca Mb_2 O_6 Fl gehört. Es verhält sich also Na Ca_2 Nb_2 O_7 Fl zu Na Ca Nb_2 N, Fl wie 7 : 4. Die Zusammensetzung im Ganzen entspricht nahezu 35 (Na Ca_2 Nb_2 O_7 Fl) + 20 (Na Ca Nb_2 O_6 Fl) + 7 Ca Ti O_3, worin Ca O durch Zr O_2 Th O_2, $^1/_3$ Ce_2 O_3, oder Fe O ersetzt wird.

In Übereinstimmung mit der Erfahrung von dem künstlichen Hatchettolith habe ich hier, wie im Vorhergehenden, die Oxyde Zr O_2 und Th O_2 als äquivalent mit RO berechnet.

II. *Titansäurefreier Alnöpyrochlor:*

	In %	Mol. verh.	$Na\,Ca\,Nb_2\,O_6\,Fl$	$2\,RO.Nb_2O_5$	RO
Nb_2O_5	— 63.64	— 0.238	= 0.226	+ 0.012	
$Zr\,O_2$	— 4.90	— 0.040			= 0.040
Ce_2O_3	— 4.36	— 0.013			= 3 RO = 0.939

Fe O	—	1.14	— 0.016	0.341	= 0.226	+ 0.024		+ 0.091
Ca O	—	18.13	— 0.325					0.170
Na_2O	—	4.99	— 0.081					
K_2O	—	0.60	— 0.006	Na Fl				
H_2O	—	0.47	— 0.026	0.226	= 0.226			
Fl_2	—	4.31	— 0.113					
		102.52						

Nebst einer unbedeutenden Quantität 2 RO Nb_2O_5 enthält der Pyrochlor somit Na Ca_2 Nb_2 O_7 Fl und Na Ca Nb_2 O_6 Fl im Verhältniss 3 : 1.

III. In einem Kalksteintypus von mehr grob krystallinischer und reiner Art als der, in welchem die beiden oben beschriebenen Alnöpyrochlore gefunden sind, kommt neben sparsamen Mengen von Titanomagnetit, umgewandeltem Olivin und Apatit eine andere Pyrochlorvarietät in Gestalt von bis zu 5 mm grossen Krystallen von mattbrauner Farbe vor.

In Benzol vom spec. Gewicht 0,8796 bei 17, 7 °C ergaben 2,7880 gr den Gewichtsverlust 0,5640, entsprechend *W. G.* = *4,348*.

Zur Analyse dieser Varietät wurden 0,6161 gr angewendet. Der Wassergehalt wurde mit der PENFIELD'schen Methode bestimmt.

Zur Fluorbestimmung nach FRESENIUS' Methode wurden 0,9626 gr benutzt, die 0,0538 gr $Si Fl_4$ gaben. Hieraus ergiebt sich:

	Gr.	In %	Mol. verh.	Na Ca Nb_2 O_6 Fl	Ca Ti O_3	2 Ca O . Nb_2O_5	RO
Nb_2O_5	= 0.4022	= 65.29	0.244	= 0.214		+ 0.030	
Ti O_2	= 0.0176	= 2.85	0.035		= 0.035		
Zr O_2	= 0.0159	= 2.58	0.021				= 0.021
Ce_2O_3	= 0.0309	= 5.03	0.015			= 3 RO	= 0.045
Fe O	= 0.0067	= 1.10	0.015				0.066
Ca O	= 0.0098	= 16.20	0.290	0.310 = 0.214	+ 0.035	+ 0.060	
Na_2O	= 0.0387	= 6.29	0.102				
K_2O	= 0.0023	= 0.37	0.004	0.214			
H_2O	= 0.0027	= 0.44	0.025	= 0.214			
Fl_2		= 4.08	0.107	Na Fl			
	Summa	104.23					
	O = Fl_2 =	1.72					
		102.51					

Der Überschuss in der Analyse beruht wahrscheinlich auf einer fehlerhaften Bestimmung des Natrongehaltes. Die im Verhältniss zu den Analysen der früher beschriebenen Alnöpyrochlore auffallend hohe Niobsäurequantität ist durch eine Kontrollbestimmung bestätigt worden. Diese Pyrochlorart ist somit bedeutend reicher an der Verbindung Na Ca Nb_2 O_6 Fl als die beiden vorhergehenden. Die Formel ist ungefähr:

$$5\,(Na\,Ca\,Nb_2\,O_6\,Fl) + 2\,(Ma\,Ca_2\,Nb_2\,O_7\,Fl) + Ca\,Ti\,O_3 + 2\,Ca\,O.\,Nb_2\,O_5$$

Die bei den Schmelzversuchen gewonnenen Resultate lassen sich somit auch auf die Zusammensetzung der natürlichen Mineralien anwenden, aber das sehr interessante Verhältniss zwischen den in diese eingehenden isomorphen Komponenten, besonders zwischen $Na\,Ca\,Nb_2\,O_6\,Fl$ und $Na\,Ca_2\,Nb_2\,O_7\,Fl$, lässt sich infolge der Mangelhaftigkeit der Analysen und der mangelnden Kenntniss von der Bedeutung des Wassergehaltes und der Rolle der Sesquioxyde nicht mit Sicherheit entscheiden.

Bemerkungen über die Krystallisation

der Pyrochlorschmelzen und den Einfluss der Temperatur dabei. Analoge Verhältnisse in den natürlichen Schmelzen.

Eine Schmelze von der Zusammensetzung

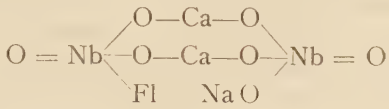
$$2\,Ca\,O\,.\,Nb_2O_5 + n\,Na\,Fl\,.\,(n = 5—6),$$

die bei der stärksten Weissglühhitze flüssig ist, krystallisiert bei schneller Abkühlung in einem Aggregat von grossen isotropen Oktaëdern von der Zusammensetzung $Na\,Ca\,Nb_2O_6Fl$. Die Grundmasse, an Quantität untergeordnet, enthält Reste von Kalk (ungefähr 12 % der ganzen Schmelzmasse) und Fluornatrium, aber nur Spuren von Niobsäure. Geschieht die Abkühlung ein und derselben Schmelze dagegen langsamer, so scheiden sich beim Erstarren zahlreiche mimetische Würfel von der Zusammensetzung $Ca_2Nb_2O_7 + 3\,Na\,Nb\,O_3$, ab, ein dysanalytartiges Produkt, das sich von der Pyrochlorsubstanz chemisch hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass 2 Fl mit O vertauscht worden ist. Die Reaktion lässt sich auf die Weise denken, dass der in der Schmelze bei hoher Temperatur freie, überschüssige Gehalt von Calciumoxyd bei niedriger Temperatur nach dem Schema $Ca\,O + Fl_2 = Ca\,Fl_2 + O$ in Reaktion tritt. Die mimetischen Würfel sind in der erstarrten Schmelze gegenüber den gut ausgebildeten Pyrochloroktaëdern (siehe Fig. 1 Taf. 2) allotriomorph (xenomorph ZIRKEL) begrenzt, woraus nach der allgemeinen petrographischen Betrachtungsweise folgt, dass die Dysanalytsubstanz später krystallisiert ist, als der Pyrochlor. Unter Annahme einer gleichzeitig beginnenden Krystallisation beider Substanzen liesse sich dagegen dieses Verhältniss auch so erklären, dass die *Pyrochlorkrystalle schneller angeschossen hätten als die mimetischen Würfel.*

Die eisen- und manganhaltige Schmelze, die nach denselben Proportionen wie die vorige zusammengesetzt war, durch die Unreinheit der Niobsäure aber etwas mehr basisch wurde, krystallisierte während der langsameren Abkühlung in schwarzen, eisenreichen mimetischen Würfeln und gelben, eisenhaltigen isotropen Oktaëdern.

Die ersten waren hier im Verhältniss zu den letzteren (siehe Fig. 2, Taf. 2) *idiomorph* (automorph ZIRKEL) ausgebildet und haben somit im

Gegensatz zu dem, was in der eisenfreien Schmelze der Fall war, *früher oder schneller als jene angeschossen.* Diese gelben Pyrochlore müssen $NaCa_2Nb_2O_7Fl$ nebst $NaCaNb_2O_6Fl$ enthalten. Von der in der flüssigen Schmelzmasse überschüssigen Menge Calciumoxyd ist somit hier ein Teil unter Bildung der hypothetisch möglichen Verbindung



in das Pyrochlormolekül eingetreten, was entweder auf grösseren Mengen in der Schmelze gegenwärtigen freien Oxyden beruht, oder auch ist der Schmelzpunkt dieser Mischung um so viel niedriger, dass deshalb das mehr basische Salz existieren kann.

Die schwer schmelzbare *Koppit*mischung ergab im L. F.-Ofen nach schneller Abkühlung eine Schmelze von grossen, nach Formel $NaCaNb_2O_6Fl$ mit isomorpher Einmischung von fluorfreiem Niobat zusammengesetzten Pyrochlorkrystallen.

Dysanalytartige Krystalle hatten sich am Boden der Platinaschale gebildet, und da sie gegenüber den Oktaëdern allotriomorph sind, müssen sie später oder langsamer als jene, somit auf dieselbe Weise, wie in der Schmelze des reinen Kalkpyrochlors, angeschossen haben. Die Möglichkeit, dass die Würfel von dem Boden der Platinaschale ausgewachsen seien, während die Schmelze im Ganzen noch flüssig war, ist somit ausgeschlossen. *Die Krystallisation der beiden Substanzen der Schmelze muss ziemlich gleichzeitig geschehen sein, wobei die mimetischen Würfel je nach ihrer Beschaffenheit (ihrem Eisengehalt) vor oder nach den Oktaëdern vollendet worden sind.* Beide Substanzen haben sich demnach während eines Teils der Abkühlung zusammen in der flüssigen Mischung befunden, bei der höchsten Temperatur war aber nur die Pyrochlorsubstanz stabil, und bei der schnellen Abkühlung krystallisierte deshalb nur diese allein. *Bei langsamer Abkühlung tritt in den Schmelzen vor der Erstarrung der Reaktionsverlauf Pyrochlor-Dysanalyt ein, der so lange fortgeht, wie die Quantität gegenwärtige freie Oxyde und die Schnelligkeit der Entfernung der bei der Reaktion erzeugten Wärme es erlauben.*

Das Auftreten der mimetischen Würfel in der Koppitschmelze beweist diesen Zusammenhang zwischen der Dysanalytbildung und der Abkühlung. Nach Löschung des Ofens dringt von aussen kalte Luft ein und umspielt die stark wessglühende Platinaschale. Infolge der grösseren Wärmeleitungsfähigkeit des Metalles sinkt gleich im Anfang der Abkühlung in der dünnen Schicht der Schmelze, die dem Platina zunächst liegt, die Temperatur. Die Umwandlung Pyrochlor-Dysanalyt beginnt deshalb hier, und die bei der Reaktion erzeugten Wärmequantitäten werden von den von aussen abgekühlten Metallwänden mit Leichtigkeit fortgeleitet. Während die Temperatur somit in diesem dünnen Lager der Schmelze eine gewisse Zeit vor dem Erstarren relativ niedrig und ziemlich konstant ist,

passiert die Temperatur in der Hauptmasse der Schmelze schnell den der Umwandlung günstigsten Wärmegrad. Vermutlich tritt starke Überkaltung und danach eine schnelle Krystallisation ein. Die Ungleichheit der Abkühlungsverhältnisse nahe am Boden der Platinaschale mit denen in der Schmelze kann somit kurz so ausgedrückt werden: *In dem ersteren Falle schnelle Abkühlung bis auf eine der Umwandlung günstige Temperatur und darauf eine Zeit lang konstante Temperatur, bis die Krystallisation eintritt. In dem letzteren Falle (im Inneren der Schmelze) geringere Initialschnelligkeit der Abkühlung und kein Aufenthalt bei der der Umwandlung günstigsten Temperatur.* Dass das Resultat infolge dieser Verschiedenheit der Abkühlungsbedingungen ungleich wird, beruht darauf, dass die Umwandlungsreaktion eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt und das Hinwegschaffen der Reaktionswärme erfordert.

Wie schon erwähnt, enthält die Schmelze in ihrer Masse keine mimetischen Würfel, aber nach dem Erhitzen im Porzellanofen wurden sie auch an der Oberfläche und in den Drüsenräumen der Schmelze wahrgenommen.

Der Verlauf bei der Umwandlung Pyrochlor-Dysanalyt hat unter den Reaktionsverläufen bei niedrigeren Temperaturen Analogien. (83) Strontiumchlorid krystallisiert bei höherer Temperatur wasserfrei und bei niedrigerer mit Krystallwasser; ebenso verhält sich auch das Nitrat. Die Eigenschaften bei Wasserlösungen dieser Salze zeigen, dass das Chlorid bei 66° C. von wasserhaltig in wasserfrei übergeht, und ebenso das Nitrat bei 33°. Auf dieselbe Weise geht Natriumsulphat in Lösung von der Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in $Na_2SO_4 + H_2O$ über, wenn die Tempetur 30° C überschritten hat. Das violette Chromchlorid in Wasserlösung geht beim Erwärmen durch Spaltung in saures und basisches Salz in grünes Chlorid über. Bei niedriger Temperatur bildet sich wieder das violette Chlorid. Die grosse Menge bekannte Fälle von Enantiotropie unter den krystallisirten Substanzen bieten auch Analogien zu der Pyrochlor-Dysanalytumwandlung. Die Umwandlungen des Schwefels, Ammoniumnitrates, Boracits und Leucits sind ganz besonders schöne Beispiele davon, dass das Auftreten der chemisch einfachen Substanz in der einen, oder anderen physikalischen Modifikation von dem Temperaturgrade abhängig ist.

Aber auch unter den Körpern, die Mischungen von chemisch und physikalisch ungleichen Substanzen sind, kommen solche Beispiele von Enantiotropie und Monotropie vor.

Unter den festen Substanzen bildet kohlenhaltiges Eisen einen eingehend studierten Fall von sicher mit chemischen Umsätzen verbundener Enantiotropie bei Mischungen. Die Umwandlung von weichem, ausgeglühtem, bei niedrigerer Gluttemperatur beständigem Eisen in gehärtetes durch stärkeres Erhitzen unter Verbrauch an Wärme ist ein den durch Temperaturveränderungen hervorgerufenen Umwandlungen der dimorphen enantiotropen Krystallsubstanzen vollständig analoger Verlauf und auch der Umwandlung der Pyrochlorschmelze vergleichbar.

In Wirklichkeit bieten die natürlichen Schmelzen, die erstarrenden Magmen, dasselbe Phänomen dar. Ihre chemische Zusammensetzung gestattet eine reiche Zahl Kombinationen. Ihre Erstarrungsverhältnisse sind höchst ungleich. Hierzu kommt, dass die Reaktionsschnelligkeit in den Silikatmagmen wenigstens im Verhältniss zu solchen Schmelzen, die im Vorhergehenden behandelt sind, verhältnissmässig sehr gering ist. Die Erstarrung der Magmen kann somit zu jeder beliebigen Zeit der verschiedensten Phasen der chemischen Umwandlungen und Krystallisationsverläufe stattfinden.

1892 theilte IDDINGS in seiner interessanten Arbeit »The origin of igneous rocks» das Vorkommen leucitführender Ergussgesteine im *Jellowstone Park* mit, welche als Äquivalente lamprophyrische Ganggesteine haben, mit deren chemischer Zusammensetzung sie beinahe übereinstimmen. IDDINGS denkt sich den Zusammenhang derartig, dass das Glimmermolekül der Lamprophyre $(K, H)_2O.(Al, Fe)_2O_3, 2SiO_2 + 12(Mg\,Fe)O, 6SiO_2$ in dem Ergussgestein in *n* $[2(Mg, Fe)O, SiO_2]$ (Olivin) und *m* $[K_2O, Al_2O_3, 4SiO_2]$ (Leucit) gespalten worden ist.

1896 stellte HELGE BÄCKSTRÖM (85) im Zusammenhang mit der Beschreibung des *Leucitbasanits* von *Vulcanello,* einer der Liparischen Inseln, die Vermuthung auf, dass dieses effussive Gestein, das sich in seiner chemischen Zusammensetzung nicht wesentlich vom *Kersantit* unterscheidet, in grösseren Tiefen lamprophyrische Äquivalente besässe. BÄCKSTRÖM stützt seine Ansicht auf FOUQUÉ's und MICHEL LÉVY's Darstellung von Leucit durch Verschmelzung von Mikroklin und Biotit, sowie vorläufig auf einen seiner eigenen Versuche, wobei durch Schmelzen von Biotit aus Ödegården, Norwegen, in einem LECLERC-FOURQUIGNON'schen Gebläseofen und Wiedererhitzen während 48 Stunden »etwas Glas, ein wenig Spinell und Leucit in bis 0.1 mm grossen gut ausgebildeten Krystallen» gewonnen wurden.

Ferner referiert BÄCKSTRÖM in Kürze IDDING's und MICHEL LEVY' und LACROIX' petrographisch-geologische Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen lamprophyrischen Ganggesteinen und leucitführenden Ergussgesteinen und äussert sich über die Konsequenzen dieser »Polarität von Biotit und Leucit» folgendermassen:

»Das der Biotit nicht aus einer reinen Silikatschmelze krystallisieren kann, sondern in der Regel in Olivin, Leucit und Eisenerz zerfällt, ist durch die synthetischen Versuche erwiesen. Er fordert nothwendig für sein Entstehen die kleinen Mengen von Wasser und Fluor, die sich an seiner Zusammensetzung betheiligen; werden diese durch andauerndes Erhitzen ohne Druck — sei es in Tiegeln oder in Kratermündungen ausgetrieben — so kann sich kein Biotit mehr bilden, und statt eines glimmerführenden Gesteins *kann*, aber *muss* nicht, ein Leucitgestein entstehen, es sind nämlich auch andere Umsetzungen möglich, entsprechend der Zusammensetzung des Magmas, beispielsweise bildet sich bei der Resorbtion der intratellurischen Biotite der Andesite, soweit bekannt, kein Leucit. — Einen weiteren Beweis

für die Bedeutung solcher Umsetzungen können wir darin finden, dass der Leucit fast ausschliesslich nur in Ergussgesteinen vorkommt, es ist ja erst in den letzten Jahren, dass man Leucit, oder richtiger Pseudomorphosen nach Leucit, aus Tiefengesteinen überhaupt kennt.»

In der Hauptsache stimmt C. DÖLTER 1897 (86) dieser Ansicht von BÄCKSTRÖM bei, indem er ganz besonders die Nothwendigkeit der Gegenwart von Fluor für die Glimmerbildung in den natürlichen Magmen hervorhebt. Es gelang DÖLTER, in künstlichen Schmelzen von wechselnder Beschaffenheit bei Gegenwart von bedeutenden Mengen Fluoriden Glimmer *ohne Mitwirkung irgend eines Wassergehaltes* zu erhalten. Dieser Bestandteil ist somit auch wahrscheinlich für die Glimmerbildung in den Magmen der Tiefen- und Ganggesteine nicht nöthig. Über die Bedeutung der Fluoride für die Glimmerbildung in Schmelzen spricht sich DÖLTER folgendermassen aus: »Die Ursachen, warum sich bald Glimmer, bald Hornblende, bald Olivin bildet, resp. warum sich bald Leucit, bald Kaliglimmer etc. bildet, ist aber nicht nur in einer chemischen Einwirkung, sondern teilweise in der verschiedenen Entstehungstemperatur zu suchen. Bei sehr hoher Temperatur kann weder Hornblende noch Glimmer sich bilden, ebensowenig wie Granat, Albit und Orthoklas, dann entstehen Olivin, Leucit, Augit, Skapolith, Nephelin». Auf die natürlichen Schmelzen übertragen, würde, abgesehen von der Einwirkung des Druckes, die Folgerung dieselbe bleiben, nämlich dass die leucitführenden Ergussgesteine bei höherer Temperatur krystallisiert seien, als ihre in grösseren Tiefen erstarrenden lamprophyrischen Äquivalente.

DÖLTER sucht indessen die Ursache dieses Generationswechsels in dem grösseren Gehalt der Tiefenmagmen an Wasser, Chloriden, Fluoriden und Boraten und hält dafür, dass die kleinen Mengen von diesen in den Magmen vorkommenden Salzen während der langen Bildungszeit mit demselben Resultat einwirken, wie es bei Schmelzversuchen grosse Mengen relativ sehr schnell herbeiführen können.

Die mineralogischen Gegensätze zwischen den lamprophyrischen Ganggesteinen und einigen ihrer effusiven Äqvivalente können demnach durch die Annahme eines grösseren Gehalts an Wasser und Fluoriden in dem Tiefenmagma nicht als erklärt betrachtet werden.

Sind die oben zur Erklärung des Generationswechsels bei den zwei Mineralien der Pyrochlorschmelzen hervorgehobenen Gesichtspunkte richtig, so müssen sie auch auf »die Polarität von Biotit und Leucit» angewendet werden können.

Hierbei muss jedoch der sehr bedeutende *Unterschied in der Schnelligkeit der Mineralienbildung* bei Niobatschmelzen und bei Silikatschmelzen in Erwägung gezogen werden. Wie oben beschrieben, erstarrt die Schmelze $2\,CaO + Nb_2O_5 + 6\,NaFl$ in wenigen Minuten beinahe vollständig holokrystallinisch. Nach einer vier und zwanzigstündigen langsamen Abkühlung einer Muscovitschmelze erhielt DÖLTER Glas, mit Leucit und Nephelinkrystallen.

BÄCKSTRÖM hielt die Biotitschmelze 48 Stunden nahe am Schmelzpunkt und erhielt dabei neben Krystallen von Olivin, Leucit und Spinell auch Glas.

Diese relativ langsame Abkühlung entspricht indessen der bei den natürlichen Magmen vorkommenden *schnellsten* Abkühlung. In grösseren *Tiefen* erstarrte Magmamassen sind im Allgemeinen ganz bedeutend weniger schnell abgekühlt worden. In *grosser Tiefe* erstarrte grössere eruptive Magmen sind so langsam abgekühlt worden, *dass die chemischen Bestandteile des Magmas alle die für jeden Temperaturgrad stabilen chemischen Gleichgewichtslagen haben durchlaufen können.* Ebenso wie im Allgemeinen die chemischen Reaktionen mit abnehmender Temperatur in der Richtung von einfacheren zu komplicirteren Verbindungen gehen, so müssen auch in den glutflüssigen Magmen (unter der Annahme der Unveränderlichkeit beim Druck) bei höherer Temperatur einfachere chemische Verbindungen existieren, als bei niedrigerer. Bei der langsamen Abnahme der Temperatur schliessen sich diese einfacheren Substanzen unter Abgabe von Wärmequantitäten, die nach und nach fortgeschafft werden müssen, damit die Processe fortgehen können, zusammen[1].

Für eine Silikatschmelze von hoher Initialtemperatur, die als Ergussgestein oder als Ausfüllung von Spalten in den äusseren, kälteren Teilen der Erdkruste abgekühlt wird, treten ganz andere Verhältnisse ein. Je schneller der Wärmeverlust verläuft, desto geringer ist die Anzahl der im Schmelzzustande möglichen chemischen Reaktionen, die vorgehen können, und desto reicher wird das Erstarrungsprodukt an gesparter chemischer Energie[2].

Die glasigen Erstarrungsprodukte des Leucitbasanits sind in dieser Beziehung reicher als das holokrystallinische Gestein, dieses reicher als seine gangförmigen Äquivalente, die glimmerreichen und leucitfreien Lamprophyre, welche wiederum ihrerseits reicher an Energie sind als die ihnen entsprechenden unter den echten, langsam erstarrten Tiefengesteinen.

Bei der Erstarrung des Leucitbasanitmagmas als effusives Gestein gelangen also die magmatischen Reaktionen nicht weiter, als bei Versuchen unter langsamer Abkühlung in dem LECLERC-FORQUIGNON'schen Gebläseofen. Bei der Abkühlung derselben Magmas in Gängen wird vor dem Erstarren der für die Umwandlung Leucit + Olivin ⟶ Glimmer günstige

[1] Für ein solches wirkliches Tiefengestein (welcher Ausdruck, in dieser Bedeutung genommen, deutlich nicht mit dem Begriff "Gestein mit hypidiomorph körniger Struktur" zusammenfällt), dessen Abkühlung und Konsolidirung (Verfestigung) einen auch in geologischer Beziehung bedeutenden Zeitraum in Anspruch genommen haben mag, kann die Überkaltung wahrscheinlich keine Rolle gespielt haben, da diese Erscheinung nicht nur von dem Grad der Zähigkeit der geschmolzenen Masse, sondern auch von einem raschen Fortschaffen der Wärmemengen ohne mechanische Störungen bedingt wird und immer schwerer eintritt, je grösser die geschmolzene Masse ist.

[2] Um den Satz zu vereinfachen, wird hier in diesen Ausdruck auch die in der Gestalt von Wärme bei der Krystallisation und dem Erstarren des Magmas freigemachte Energie einberechnet, die wohl eigentlich das Resultat *physikalischer* Verläufe ist.

Temperaturgrad so langsam passiert, dass die Umvandlung sich vollziehen kann.

Die Umsetzung Leucit + Olivin ⟶ Glimmer, mit welcher die Umwandlung Pyrochlor ⟶ Dysanalyt gleichzustellen ist, ist somit ein Glied in der langen Reihe von Processen, durch welche die chemischen Bestandteile der Magmen auf den auf der Erdoberfläche zwischen den chemischen Stoffen herrschenden Gleichgewichtszustand übertragen werden und auch dem Inneren der Erde Wärme entführt wird.

Litteraturverzeichnis.

1826. Wöhler, F.:
1. »Über den Pyrochlor eine neue Mineralspecies.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 7, p. 417.

1835. Shepard, C. U.:
2. »Microlite, a new Mineral Species.»
American Journal of Science. Vol. 27, p. 361.

1837. Shepard, C. U.:
3. »Chemical examination of Microlite.»
American Journal of Science. Vol. 32, p. 338.

1837, 1842. Rose, G.:
4. »Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere.» Bd. I, II.

1839. Rose, G.:
5. »Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 124, p. 551.

Wöhler, F.:
6. »Analyse des Pyrochlors.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie.» Bd. 124, p. 89.

1840. Rose. G.:
7. »Der Pyrrhit, ein neues Mineral.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 124, p. 562.

1842. Teschemacher, J. E., and Hayes, A. A.
8. »On the identity of pyrochlor with the microlite of Prof. Shepard.»
American Journal of Science. Vol. 43, p. 33.

Shepard, C. U.:
9. »On the want of identity between microlite and pyrochlor.»
American Journal of Science. Vol. 73, p. 116.

1844. Hayes, A. A.:
10. »Reexamination of microlite and pyrochlor.»
American Journal of Science. Vol. 46, p. 158.

Rose, H.:
11. »Perowskit.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 124, p. 562.

Teschemacher, J. E.:
12. »Azor-Pyrrhit.»
Boston Journal of Natural History. Vol. 4, p. 499.

1845. Descloizeaux, A.:
13. »Note sur les formes cristallines de la perowskite.»
Annales de Chimie et de Physiqne. Ser. 3, Tome 13, p. 338.

Dufrenoy:
14. »Traité du Mineralogie.» Tom. 2.

1846. Teschemacher, J. E.:
15. »Azor-pyrrhit.»
Proceedings of the Boston Society of Natural History. Vol. 2, p. 108.

1849. Rose, H.:
16. »Über das specifische Gewichte der Tantalsäure.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 150, p. 285.

1850. Hayes, A. A.:
17. »On the blowpipe charakters of the mineral from the Azores identified with Pyrrhit by *J. E. Teschemacher.*»
American Journal of Science. Vol. 9. p. 423.

1851. Ebelmen:
18. »Recherches sur la cristallisation par la voie sèche.»
Comptes Rendus. Tome 33, p. 525.

19. »Sur une nouvelle métode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche.»
Annales de Chimie et de Physique. Ser. 3, p. 34.

1853. Kokscharow, N. von:
20. »Perowskit.»
Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. I, p. 199.

1857. Rose, H.:
21. »Über die Tantalsäure und das Tantalsäurehydrat.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 176, p. 417.
22. »Über die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Kali.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 176, p. 551.
23. »Über die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Natron.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 177, p. 11.

1858. Descloizeaux, A.:
24. Annales des Mines. Tome 14, p. 417.

1860. Nordenskiöld, A. E., och Chydenius, J, J.:
25. »Försök att framställa kristalliserad thorjord och tantalsyra.»
Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1860, p. 133.

1861. Rose, H.:
26. »Über die unterniobsauren Salze.»
(Pogg. Annalen der Physik und Chemie. 4 Reihe, Bd. 23, p. 113.

Nordenskiöld. A. E.:
27. »Beitrag zur Kenntniss der Krystallformen einiger Oxyde.»
(Pogg.) Annalen der Physik und Chemie. Bd. 114, p. 626.

Hessenberg:
28. »Mineralogische Notizen.»
Abhandlungen, herausgegeben von der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft. Bd. 4, p. 20.

1865. KENNGOTT, A.:
29. »Übersicht der Resultate Mineralogischer Forschungen in den Jahren 1862—1865» p. 235.

HAUTEFEUILLE, P.:
30. »Etudes sur la reproduction des mineraux titanifères.»
Annales de chimie et de physique. Ser. 4, Tome 4, p. 129—176.

1866. KENNGOTT, A.:
31. »Mineralien der Schweitz», p. 236.

1867. DESCLOISEAUX:
32. »*Nouvelles Recherches* sur les propriétés optiques des cristaux, naturels ou artificiels, et sur les variations que ces propriétés éprouvent sous influence de la chaleur», p. 594.

1868.
33. »Memoires presentés à l'Institut imperial de France.» Tome 18, p. 594.

1870. KOKSCHAROW, N. VON:
34. »Erster Anhang zum Perowskit.»
Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. 6, p. 338.

1871. HESSENBERG, FR.:
35. »Mineralogische Notizen.»
Abhandlungen herausgegeben von den Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft. Bd. 7, p. 257.

RAMMELSBERG, C. F.
36. »Über die Zusammensetzung der natürlichen Tantal und Niobverbindungen, zunächst des Tantalits, Columbits und Pyrochlors.»
Monatsberichte der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1871, p. 157 und 584.

KNOP, A.:
37. Briefliche Mittheilungen von Herrn *Knop* an Herrn *Rammelsberg* über den Pyrochlor.
Zeitschrift der Deutschen geol. Gesellschaft. Bd. 23, p. 656.

1872. RATH G. VON:
38. »Mineralogische Mittheilungen. X.»
(Pogg.) Annalen der Chemie und Physik. Bd. 144, p. 595.

1875. RAMMELSBERG, C. F.:
39. »Handbuch der Mineralchemie I, zweiter Auflage», p. 371.

KOKSCHAROW, N. VON:
40. »Zweiter Anhang zum Perowskit.»
Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. 7, p. 378.

1876. MALLARD, E.:
41. »Explication des phénomènes optiques anomaux, que présentent un grand nombre de substances cristallisées.»
Annales de Mines. Sér. 7, Tome X, pp. 60—196.

GMELIN-KRAUT:
42. Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. Bd. 2, Abt. 3.

1877. DESCLOIZEAUX, A.:
43. »Mittheilung an G. Rath.»
Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1877, p. 160.

KNOP, A.:
44. »Dysanalyt, ein Pyrochlorartiges Mineral.»
Zeitschrift für Krystallographie. I, p. 284.

JOLY, A:
45. »Recherches sur les composés du Niobium et du Tantale.»
Annales scientifiques de l'école normal superieure. Sér. 2, Tome 16, p. 125.

SMITH, I. L.:
46. »Hatchettolith, a new columbat.»
American Journal of Science. Vol. 13, p. 365.

ALLEN, O. D.:
47. »Chemical constitution of Hatchettolith and Samarskite from Mitchell County, North Carolina.
American Journal of Science. Vol. 14, p. 128.

1878. DESCLOIZEAUX, A.:
48. »Mittheilung an G. von Rath.»
Neues Jahrbuch für Mineralogie etc., p. 43.

DESCLOIZEAUX, A.:
49. »Mittheilung an G. von Rath.»
Neues Jahrbuch für Mineralogie etc., Bd. 44, p. 372.

KOKSCHAROW, N. VON:
50. »Dritter Anhang zum Perowskit.»
Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. 8. p. 39.

1879. BAUMHAUER, H.:
51. »Über den Boracit.»
Zeitschrift für Krystallographie. Bd. 3, 337.

1880. BAUMHAUER, H.:
52. »Über den Perowskit.»
Zeitschrift für Krystallographie. Bd. 4, p. 187.

1881. KLEIN, C.:
53. »Über den Einfluss der Wärme auf die optischen Eigenschaften des Boracits.»
Nachrichten von der K. Ges. der Wissenschaften der Univ. zu Göttingen 1881, No. 4.

DUNNINGTON:
54. »On microlite from Amelia Co. Virginia.»
American Chemical Journal. Vol. 3, p. 130.

1882. BEN SAUDE, A.:
55. »Über den Perowskit.»
Gekrönte Preisschrift. Göttingen 1882.

MALLARD, E.:
56. De l'action de la chaleur sur les substances cristallines.
Bulletin de la Société Française de Mineralogie. Tome 5, p. 216.

1883. BOURGEOIS, L.:
57. Annales de Chimie et de Physique, p. 19.

MACK:
58. »Über das pyroelectriches Verhalten des Boracits.»
Zeitschrift für Krystallographie. Bd. 8, p. 519.

1884. KLEIN, C.:
59. »Perowskit von Pfitsch in Tyrol.»
Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1884 I, p. 245.

1886. BOURGEOIS, L.:
60. »Sur les titanates de baryt et de strontiane cristallisés.»
Bulletin de la Société Française de Minéralogie. Tome 9, p. 244.
Comptes rendus. Tome 103, p. 141.
Bull. Soc. chim. 46, p. 262.

RAMMELSBERG, C. F.:
61. »Handbuch der Mineralchemie.»
Ergänzungsheft I zur zweiten Auflage.

HUBBARD:
62. »Azor-pyrrhit und Zirkon vom Lacher See, sowie Pyrrhit und Azorit von San Miguel.»
Niederheinische Gesellschaft in Bonn. Sitzung 4 Juni 1886, p. 214.

1887. SPEZIA:
63. »Über die Schmelzbarkeit der Mineralien.»
Referat aus: Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, p. 22.
Zeitschrift für Krystallographie. Bd. 14, p. 502 (1888).

OSANN, A.:
64. »Über Azorit und Pyrrhit.»
Neues Jahrbuch für Mineralogie 1887, I, p. 115.

KNOP, A.:
65. »Über krystallisirte Niobsäure.»
Zeitschrift für Krystallographie. Bd. 12, p. 610.

1888. LEHMANN, O.:
66. Molekularphysik. Bd. 1 o. 2.

OSANN, A.:
67. »Über Sanidinite von São Miguel.»
Neues Jahrbuch 1888, Bd. 1, p. 117—130.

1890. MAR, F. W.:
68. »On the so called Perofskite from Magnet Cove Arkansas.»
American Journal of Science. Vol. 40, p. 403.

1891. BRAUNS, REINHARD:
69. »Die optischen Anomalien der Krystalle.» Preisschriften, gekrönt und herausgegeben von der Fürstlich Jablonowski'schen Gesellschaft zu Leipzig.

1892. DANA, E. S.:
70. Descriptive Mineralogy. Sixth Edition.

IDDINGS, I. P.:
71. »The origin of igneous rocks.»
Bulletin of the Philosophical Society of Washington. Vol. 12, pp. 89—214.

1893. VOGT, J. H. L.:
72. »Studier over Slagger I.»
Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bd. 9, N:o 1.

DICK, A.:
73. »On Geikielith, a new mineral from Ceylon.»
The Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society. Vol. 10, N:o 46, p. 145.

HOLMQUIST, P. J.:
74. »Pyrochlor från Alnön.»
Geologiska Föreningens Förhandlingar. Bd. 15, p. 588.

HILLEBRAND, W. F.:
75. »Ein weiteres Beispiel der Isomorphie von Thorerde und Urandioxyd.»
Zeitschrift für anorganische Chemie. Bd. 3, p. 243.

1894. NORDENSKIÖLD, G.:
76. »Om några sällsynta mineral från Igaliko i Grönland.»
Geologiska Föreningens Förhandlingar. Bd. 16, p. 336.

HOLMQUIST, P. J.:
77. »Knopit, ett perowskit närstående nytt mineral från Alnön.»
Geologiska Föreningens Förhandlingar. Bd. 16, p. 73.

KOKSCHAROW, N. VON:
78. Bergjournal. Bd. 4, p. 110.

1895. HÖGBOM, A. G.:
79. »Über das Nephelinsyenitgebiet auf der Insel Alnö.»
Geologiska Föreningens Förhandlingar. Bd. 17, p. 100.

RAMMELSBERG, C. F.:
80. Handbuch der Mineralchemie.
Zweites Ergänzungsheft zur zweiten Auflage.

FEODOROW, E. VON:
81. »Zusammenstellung der krystallographischen Resultate des Herrn Schoenflies und der meinigen.»
Zeitschrift für Krystallographie. Bd. X, p. 94.

1896. HINTZE:
82. Handbuch der Mineralogie.

BRAUNS, R.:
83. Chemische Mineralogie. Leipzig 1896.

LARSSON, AKSEL:
84. »Untersuchungen über Niob. I.»
Zeitschrift für anorganische Chemie. Bd. 12, p. 188.

BÄCKSTRÖM, H.:
85. »Über Leucitführende Gesteine von den Liparischen Inseln.»
Geologiska Föreningens Förhandlingar. Bd. 18, p. 155.

1897. DÖLTER, C.:
86. »Synthetische Studien.»
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Bd. 1, H. 1, pp. 1—26.

Erklärung der Tafeln.

Tafel 1.

Fig. 1. *Mikrolithschmelze* mit zahlreichen Krystallen von *Mikrolithdysanalyt,* gew. Licht. Vergr. 30 ×.

Fig. 2. *Dieselbe* bei gekr. Nicols. Die helle quadratische Krystalltafel zu oberst ist ein wenig schräg gegen die optische Axe abgeschnitten. Unten ist eine andere isotrope, von stark doppelbrechenden Randleisten umgebene quadratische Tafel zu sehen, die im konvergenten polarisirten Lichte die optische Axe normal austretend zeigt. (Vergl. die schematische Krystallfigur.

Fig. 3. *Mimetische Krystalle von Natriummetaniobat,* gew. Licht. Verg. 50 ×.

Fig. 4. *Künstliche Perowskitkrystalle,* gew. Licht. Vergr. 100 ×.

Fig. 5. *Krystalle aus Calciumpyrotantalat,* gew. Licht. Vergr. 50 ×.

Fig. 6. *Krystalle aus* $5\,ThO_2 . 16\,Nb_2O_5$ (Aksel Larsson), (S. 40), gew. Licht. Vergr. 120 ×.

Zeigen einfache Zwillinge und mimetische, würfelige Tafeln.

Tafel 2.

Fig. 1. *Dünnschliff von der langsam abgekühlten Calciumpyrochlorschmelze,* (S. 50), gew. Licht. Vergr. 30 ×. Zeigt zahlreiche Schnitte schön ausgebildeter Pyrochlorkrystalle und zwei von Na Ca-dysanalyt. Diese sind *allotriomorph* gegen jene ausgebildet. In der Zwischenmasse sind stellenweise schwach lichtbrechende Wachsthumsformen sichtbar.

Fig. 2. *Dünnschliff von der langsam abgekühlten eisenreichen pyrochlorschmelze* (S. 50), gew. Licht. Vergr. 30 ×. Zahlreiche schwarze dysanalytwürfeln liegen in Pyrochlor idiomorph eingebettet.

Fig. 3. *Tafelige Prismen von mit Borsäure geglühter Niobsäure,* (S. 30), gew. Licht. Vergr. 160 ×.

Fig. 4. *Krystalltafeln von Calciumpyroniobat,* gew. Licht. Vergr. 20 ×.

Tafel 3.

Fig. 1. *Oktaëder von eisenhaltigem Calciumpyrochlor,* reflectirtes Licht. Vergr. 30 ×.

Fig. 2. *Druse grosser Krystalle von eisenhaltigem Calciumpyrochlor,* (S. 50), reflectirtes Licht. Verg. 2 ×.

Fig. 3. *Schwarze Würfel von eisenreichem Na Ca-dysanalyt,* aus derselben Schmelze wie die vorigen Krystalle erhalten, reflectirtes Licht. Vergr. 2 ×.

Fig. 4. *Krystalle von natürlichem Knopit aus Alnö (Schweden),* reflectirtes Licht, naturliche Grösse. Der grösste Krystall zeigt auf der Würfelfläche eine scharf, markirte Rinne der Felderteilung mimetischer Krystalle von künstlichen Perowskit und Calciumpyrotantalat entsprechend.

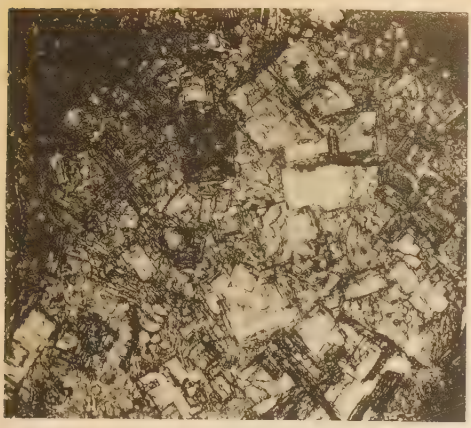


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

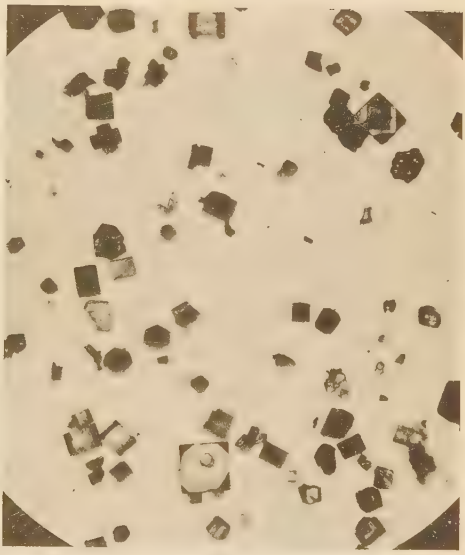


Fig. 4

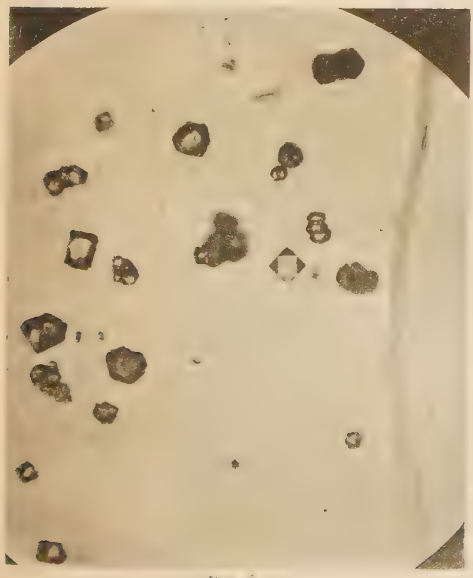


Fig. 5

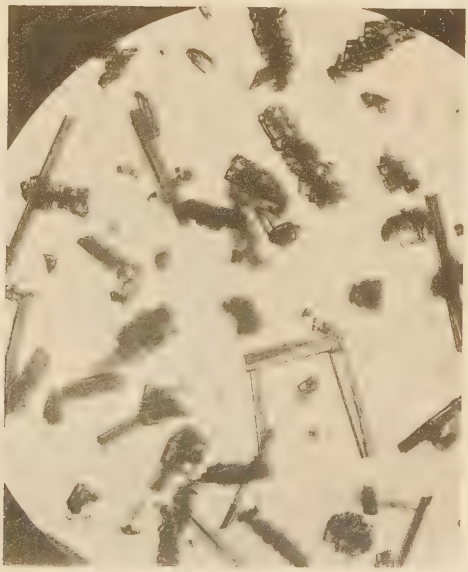


Fig. 6

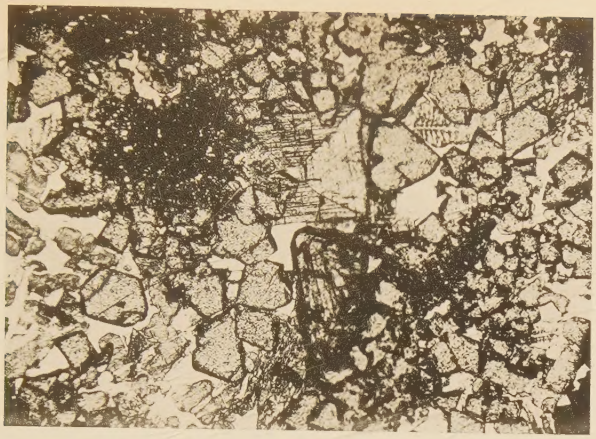


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

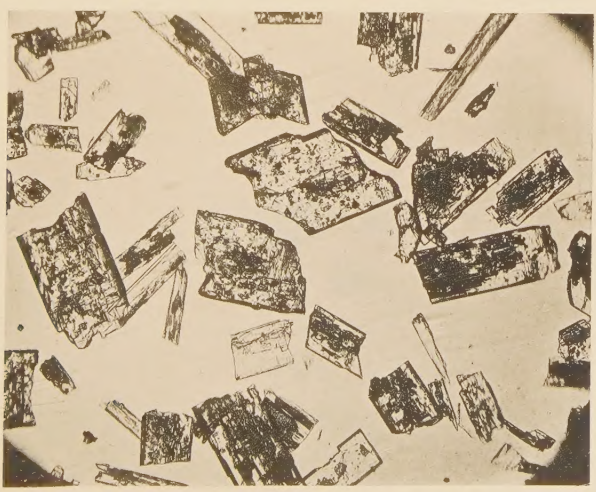


Fig. 4

Fig. 1.

Fig. 2.

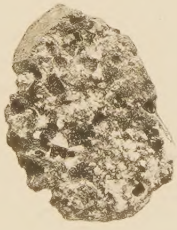


Fig. 3.

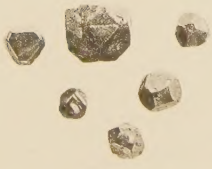


Fig. 4.